

SÉRIE A. N° 1126

N° D'ORDRE :

1978

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves ROCARD

Docteur ès sciences mathématiques

1^{re} THÈSE. — THÉORIE MOLÉCULAIRE DE LA DIFFUSION DE LA
LUMIÈRE PAR LES FLUIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 Février 1928 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON... *Président.*

CH. FABRY...
R. LESPIAU... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A. N° 1126

N° D'ORDRE :

1978

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves ROCARD

Docteur ès sciences mathématiques

1^{re} THÈSE. — THÉORIE MOLÉCULAIRE DE LA DIFFUSION DE LA
LUMIÈRE PAR LES FLUIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²³23 Février 1928 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON... *Président.*

CH. FABRY .. }
R. LESPIAU . } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... CH. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX. H. LEBESGUE.
V. BOUSSINESQ. A. FERNBACH.
A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. G. SAGNAC.

Professeurs { EMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
H. ANDOYER..... Astronomie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
E. HAUG..... Géologie.
GABRIEL BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie minérale.
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY..... Physique.
CHARLES PÉREZ..... Zoologie.
LÉON BERTRAND..... Géologie appliquée et géolog. régionale.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. JOB..... Chimie générale.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique.
EUGÈNE BLOCH..... Physique théorique et phys. céleste.
H. VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.



E. HÉROUARD .. Zoologie.	E. DARMOIS..... Physique.
E. PECHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.)	G. BRUHAT..... Physique.
V. AUGER Chimie analytique.	H. MOUTON..... Chimie physique.
M. GUICHARD... Chimie minérale.	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
A. GUILLET..... Physique.	M. JAVILLIER... Chimie biologique.
C. MAUGUIN.... Minéralogie.	A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM Botanique.	F. PICARD..... Zoologie (Evolution
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.	des êtres organisés).
A. DEREIMS.... Géologie.	ROBERT-LÉVY .. Zoologie.
R. DONGIER.... Physique du globe.	L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. DENJOY..... Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND. Botanique (P.C.N.).
H. BENARD..... Physique (P.C.N.).	A. DEBIERNE.... Radioactivité.

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A Messieurs les Professeurs

A. COTTON et CH. FABRY

Hommage respectueux et reconnaissant.

THÉORIE MOLÉCULAIRE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES FLUIDES

par M. Y. ROCARD

INTRODUCTION

Dans deux conférences-rapports faites à la Sorbonne en 1927, M. Cabannes a fait une étude historique et critique du problème de la diffusion de la lumière par les fluides ; ceci nous dispense tout à fait de reprendre ici un exposé de la question. On a pu apprendre en l'écoutant que le fait qu'il n'était pas impossible d'étudier au laboratoire la diffusion de la lumière par les gaz avait été reconnu par M. Fabry et M. Cabannes lui-même avant la guerre. Simultanément les travailleurs du laboratoire de M. Kenrick, à Toronto, et spécialement M. W. H. Martin, perfectionnant à un degré très élevé les procédés techniques de purification optique des liquides, découvraient qu'il n'existe pas de liquides optiquement vides et étudiaient pour la première fois la diffusion par les liquides. Deux foyers très actifs d'études étaient nés : l'un sous la direction de M. Cabannes, à Montpellier, mettait au point une technique remarquable des mesures optiques, notamment pour les gaz, l'autre, à Toronto, nous fournissait grâce à M. W. H. Martin la méthode définitive de purification optique des liquides : distillation lente dans le vide sans ébullition. Si nous exceptons les travaux considérables mais

épisodiques de R. J. Strutt et de Gans, nous devons toutefois signaler un autre foyer d'études important à Calcutta, animé principalement par M. V. Raman, davantage préoccupé du point de vue théorique et à qui l'on doit entre autres deux découvertes remarquables : d'une part, la jonction de l'opalescence à la diffusion ordinaire sur un intervalle considérable de température, montrant sans aucun doute la validité des théories statistiques faisant dériver la diffusion des fluctuations en indice de réfraction, et d'autre part le fait découvert par Ramanathan que presque tous les liquides présentent une légère fluorescence qui vient se superposer à la diffusion et par conséquent fausser les mesures.

Pour nous, nous avons eu le bonheur de travailler au laboratoire et sous la direction de MM. Ch. Fabry et A. Cotton, en parfaite communion d'idées avec M. Cabannes, en correspondance fréquente avec M. L. Vessot-King et M. W. H. Martin. Il nous a semblé, contrairement à une affirmation catégorique de Gans, qu'il n'était pas absolument téméraire d'entreprendre une théorie moléculaire de la diffusion qui ne comportât pas trop de simplifications arbitraires dès le point de départ; nous présentons notre essai dans le présent travail.

Notre théorie se distingue de celles jusqu'ici proposées par les points suivants :

1. Introduction d'un modèle moléculaire plus général que la molécule de M. Langevin à anisotropie constante.
2. Plus spécialement, introduction de molécules formées d'atomes et ions oscillants, donnant un moment électrique variable et une anisotropie variable, d'où une nouvelle espèce de diffusion jusqu'ici négligée dans les théories, et cependant fort importante.
3. Le calcul classique des fluctuations en densité et de leur carré moyen ne peut s'appliquer aux petits éléments de volume considérés dans la théorie, dans lesquels le carré

moyen des fluctuations en densité est plus petit que ne le voudrait la formule d'Einstein-Smoluchowski.

4. Le champ intermoléculaire est pris en considération et ses fluctuations calculées d'une façon correcte au moins dans leur principe. De plus on montre que les fluctuations du champ de polarisation ne sont ni proportionnelles aux fluctuations en moment électrique en un point (Einstein, Gans) ni négligeables (Ramanathan, derniers travaux) mais qu'elles sont automatiquement intégrées dans ce que nous avons appelé le « champ intermoléculaire d'hétérogénéité ».

Moyennement quoi, nous arrivons à des vérifications ayant la précision des mesures expérimentales dans trois cas bien étudiés : diffusion par le chlorure d'éthyle gazeux, par l'eau, par l'éther. Dans les cas où nous sommes obligé de faire appel à des termes que nous ne savons pas calculer en toute sûreté (oscillation des atomes dans la molécule) la comparaison de la théorie et de l'expérience fournit pour ces termes mêmes des valeurs toujours vraisemblables : nous apportons donc un nouveau moyen d'étudier la structure dynamique des molécules.

Nous avons cru devoir faire précéder notre exposé par un historique très détaillé et que nous espérons complet de la théorie de la diffusion de la lumière et des questions immédiatement connexes ; il nous a semblé qu'un tel historique, pour un problème aussi complexe que celui qui nous occupe, pouvait rendre des services, et qu'en tout cas il devait faciliter la lecture des calculs malheureusement trop souvent fastidieux qui le suivent.

Il m'est impossible de dire dans le détail tout ce que je dois à M. Fabry, M. Cotton et M. Cabannes ; c'est grâce à eux, à leur critique avertie, aux moyens de toute sorte qu'ils ont mis à ma disposition, à leurs encouragements qui ne m'ont jamais manqué et dont je les remercie ici, que ce travail a pu être mené à bien : nous espérons qu'il contribuera à effacer l'impression qui résultait des travaux

récents et d'après laquelle la diffusion de la lumière serait un phénomène discordant, dont la théorie rendrait mal compte. Bien au contraire, nous n'avons à présent aucune raison sérieuse de douter que les valeurs du nombre d'Avogadro fournies par la diffusion de la lumière s'écartent de $60,6 \cdot 10^{22}$ plus que ne le permettent les erreurs expérimentales.

Bibliographie historique de la théorie de la diffusion de la lumière.

1. Les problèmes fondamentaux de Lord Rayleigh. — Lord RAYLEIGH, en 1871, toujours préoccupé des perfectionnements possibles de la théorie ondulatoire, aussi bien en optique qu'en acoustique, traite théoriquement la diffraction d'une onde incidente par de petites particules situées sur son trajet.

Ce sujet se trouve développé dans les mémoires suivants :

(1) *Phil. Mag.*, **41** (1871), p. 101, 274, 447.

(2) *Phil. Mag.*, **12** (1881), p. 81.

(3) *Collected Works*, I, p. 87, 104, 518.

(4) LORENZ [*Œuvres*, I, p. 496] traite aussi ce problème.

Le résultat essentiel est le suivant : si un petit volume φ d'indice de réfraction μ différant de l'indice environnant μ_0 est illuminé par une lumière d'onde λ grande devant les dimensions de φ , l'intensité de la lumière émise à angle droit de la lumière incidente est :

$$(1) \quad 2\pi^2 \frac{\varphi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \right)^2$$

en prenant égal à 1 l'éclairement de la lumière incidente.

L'hypothèse que $\mu - \mu_0$ est très petit est de plus indispensable au calcul.

(5) LORD RAYLEIGH [*Phil. Mag.*, **47** (1899), p. 375-384].

(6) LORD RAYLEIGH [*Collected Works*, IV, p. 397-405].

Ce travail donne les raisons qu'on a de croire que les molécules d'un gaz peuvent diffuser de la lumière comme les petites particules de son mémoire de 1871. Ces raisons ne

paraissent plus acceptables aujourd'hui, Lord Rayleigh ne prenant pas en considération la théorie électromagnétique de la lumière. En fait, s'il l'on peut parler de l'indice μ d'une molécule, il est certainement très grand et très différent de μ_0 de sorte que les calculs de Lord Rayleigh ne seraient pas valables ; ils le sont cependant aux yeux de la théorie électromagnétique, car les petites particules de Lord Rayleigh rayonnent comme des doublets et les molécules des gaz aussi, quoique pour des raisons différentes : cette remarque est due à M. CABANNES [*thèse*, 1921, mémoire cité en (59)] et elle justifie complètement l'assimilation des molécules aux particules diffusantes faite par Lord Rayleigh. La formule (1) contient alors l'essentiel de la théorie de la diffusion de la lumière par les gaz, notamment la loi en $\frac{1}{\lambda^4}$ qui explique immédiatement le bleu du ciel. Ce terme en $\frac{1}{\lambda^4}$ est caractéristique des théories électroniques exprimant que l'électron rayonne proportionnellement à son accélération ; si en effet le déplacement de l'onde incidente est en $\sin \omega t$, l'accélération qui s'ensuivra pour l'électron sera en $\omega^2 \sin \omega t$ (si ω est très différent de la fréquence de liaison ω_0 de l'électron dans l'atome, fréquence supposée très supérieure à ω). Le vecteur électrique de l'onde diffusée sera donc en ω^2 et l'intensité diffusée en ω^4 c'est-à-dire en $\frac{1}{\lambda^4}$. Ce raisonnement évidemment peu rigoureux a cependant, croyons-nous, l'avantage de bien faire ressortir le mécanisme de diffraction que comporte la théorie classique de la diffusion exposée dans les travaux dont nous rendons compte ici.

Un point délicat est résolu de façon bien sommaire par Lord Rayleigh dans ce mémoire : il suppose qu'il est légitime d'ajouter les intensités diffusées par les molécules individuellement, car par suite de l'agitation moléculaire les différences de phase subissent des changements continuels. Cette raison est très spécieuse : l'affirmation de Lord Rayleigh a été cause

de difficultés considérables qui ne se seraient sans doute pas présentées s'il avait entrepris le calcul complet du champ électrique résultant envoyé en un point par toutes les molécules, l'intensité étant le carré de cette résultante. On sait aujourd'hui [M. Cabannes (59)] qu'en faisant ce calcul correct on obtient exactement le résultat de Lord Rayleigh.

2 Développement des idées de Lord Rayleigh. — L. Rayleigh (1) traitant le problème de la diffusion par les gaz aboutit à la formule connue :

$$(II) \quad i = \frac{2\pi^2(n-1)^2}{\lambda^4 N} (1 + \cos^2 \theta),$$

de même :

(7) LORD KELVIN [*Baltimore lectures* (1904), p. 311] l'obtient avec des hypothèses variées sur les molécules et sur l'éther.

Il paraît donc probable que le résultat exprimé par la formule (II) caractérise plutôt des propriétés géométriques générales des ondes qu'un mécanisme de diffraction électronique plus ou moins inconnu :

(8) SCHUSTER [*Theory of optics*, 2^e édition (1909), p. 325] montre effectivement la généralité des formules (I) et (II) indépendamment de toute hypothèse précise électromagnétique, électronique, etc.

(9) J. Q. STEWART [*Journ. Opt. Soc. America* (1925), p. 581-597] reprend le point de vue de Schuster, reproduit sa démonstration, la généralise pour le cas des liquides et des molécules anisotropes, et cherche également à faire une théorie générale de la diffusion à la résonance.

Les travaux théoriques sur la résonance entre une onde et un résonateur moléculaire sont les suivants :

(10) H. LAMB [*Trans. Cambridge Phil. Soc.*, **18**, p. 348 (1899) (Stokes commemoration)] du point de vue électromagnétique.

(11) H. A. LORENTZ [*Proc. Amst.*, **8**, p. 591 (1905)] [*Proc. Amst.*, **18**, p. 34 (1914)].

(12) L. PAGE [*Astrophys. journ.*, **52**, p. 65 (1920)].

(13) J. Q. STEWART [*Astrophys. journ.*, **59**, p. 30 (1924)].

Ces trois derniers travaux du point de vue électronique.

Le mémoire (9) de Stewart est à ces travaux ce que le travail (8) Schuster est à la théorie de Lord Rayleigh.

Dès le début du développement de la théorie (époque allant jusqu'en 1914) des essais furent faits pour tenir compte de la diffusion secondaire et d'une absorption calorifique superposée à la diffusion ; nous en rendrons compte plus loin.

Cependant la question de savoir s'il était ou non légitime d'ajouter les intensités diffusées [Cf (5)] restait en suspens :

(14) LORD RAYLEIGH [*Phil. Mag.*, décembre 1918] traitant de l'incohérence de molécules-sources de lumière et de la diffusion dans les liquides, trahit quelque peu de ses scrupules. Cependant il semble ignorer la théorie générale d'Einstein (1910).

(15) J. J. THOMSON [*Phil. Mag.* **40** (1920), p. 400] de même.

(16) Sir J. LARMOR [*Phil. Mag.*, janvier 1919, p. 161] traite aussi cette question de l'incohérence des sources, mais sans sembler apercevoir la vraie solution. Il remarque toutefois que l'agitation thermique doit produire une diffusion dans les cristaux.

En résumé en développant les idées de Lord Rayleigh on parvient à une théorie valable pour les gaz, complètement inadaptée aux liquides, et cependant dans les hypothèses de Lord Rayleigh on ne voit pas bien celles qui ne s'adaptent pas aussi bien aux liquides qu'aux gaz.

3. La diffusion et la théorie de Planck. — Quand on veut rendre compte de l'absorption, on écrit l'équation d'un résonateur sous la forme :

$$p'' + \nu_0^2 p - bp' = \frac{e^2}{m} Z,$$

Z = force extérieure, p moment électrique ; dérivées prises par rapport au temps, ν_0 fréquence de liaison introduite pour rendre compte des phénomènes de polarisation et de dispersion, bp' terme empirique introduisant une force dissipative de l'énergie, et dont on n'a jamais réussi à expliquer la provenance, cf.

(17) H. A. LORENTZ [*Theory of electrons*, p. 140, 2^e éd.] qui propose une théorie à ce sujet, en remarquant lui-même qu'elle n'est pas acceptable.

(18) PLANCK [*Sitzungsberichte Berlin Akad.*, 1902-1905] au contraire écrit l'équation d'un résonateur linéaire sous la forme :

$$(III) \quad p'' + \nu_0^2 p - \left(\frac{2e^2}{3mc^3} \right) p''' = \frac{e^2}{m} Z.$$

Le terme $-\frac{2e^2}{3mc^3} p'''$ est, pour un résonateur isolé dans l'espace, dû à l'influence amortissante du rayonnement émis (selon la théorie classique) par le résonateur. Son introduction est parfaitement claire et justifiée, il produit une force dissipative cause d'absorption, mais cette absorption n'a pas le caractère calorifique, elle se retrouve tout entière en diffusion, l'énergie des ondes diffusées étant simplement perdue pour l'onde régulière.

Pour le coefficient d'absorption, Planck (1902) trouve :

$$(IV) \quad h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{\mu}$$

formule qui résulte aussi de la théorie de Lord Rayleigh dans le cas des gaz. On pourrait donc croire que la théorie de la diffusion a dès lors trouvé des bases solides. Cependant :

(19) MANDELSTAM [*Annalen der Physik*, **23**, p. 626 (1907)].

(20) MANDELSTAM [*Phys. Zeitsch.*, **8**, p. 608 (1907)].

(21) MANDELSTAM [*Phys. Zeitsch.*, **9**, 308 et 641 (1908)].

trouve que le calcul exact de l'influence des résonateurs voisins sur le résonateur donné conduit à l'apparition dans le

second membre de l'équation (III) du terme $-\frac{2e^2}{3mc^3} p'''$ qui compense exactement celui du premier membre : *l'amortissement des vibrations n'existe pas.*

La question reste donc entière, malgré les efforts de :

(22) GANS et HAPPEL [*Ann. der Phys.*, **29**, p. 291 (1909)] qui tentent de justifier la forme de l'équation III de Planck.

(23) H. A. LORENTZ [*Proc. Amst.*, **13**, p. 92 (1910)] dans un mémoire d'une importance considérable exprime l'avis que la présence du terme litigieux $-\frac{2e^2}{3mc^3} p'''$ est lié au groupement irrégulier des molécules et à leurs fluctuations en densité. C'est au fond lui qui a amené le problème sur la voie statistique.

A la fin de son mémoire Lorentz va même jusqu'à abandonner la théorie électronique proprement dite et, attribuant purement et simplement à chaque molécule un moment électrique, il montre comment l'on peut calculer la résultante des vecteurs électriques diffusés, puis l'intensité, par un procédé très simple, alors que Lord Rayleigh était obligé de faire l'hypothèse supplémentaire (et inexacte) du caractère additif des intensités diffusées élémentaires. Rempli de suggestions neuves et d'aperçus de toutes sortes, ce mémoire de Lorentz fonde véritablement la théorie moderne moléculaire de la diffusion. Cependant Lorentz semble échouer devant le calcul des fluctuations en densité, qu'il n'effectue pas.

4. Les théories statistiques.

(24) SMOLUCHOWSKI [*Bull. Acad. Cracovie*, A, p. 1007 (1907)].

(25) SMOLUCHOWSKI [*Ann. der Phys.*, **25**, p. 205 (1908)] réussit dans ces deux mémoires remarquables à calculer le carré moyen des fluctuations en densité pour un fluide quelconque, et montre que cette grandeur devient très grande (et même infinie) au point critique. Rapprochant ce fait des anciennes idées de Lord Rayleigh sur la diffusion par des

particules, il suggère que les fluctuations de densité élémentaires peuvent jouer ce rôle de particules diffusantes et expliquer le phénomène très mystérieux jusqu'alors de *l'opalescence critique*.

(26) KAMERLINGH ONNES et KEESOM [*Comm. fr. the phys. lab. of Leiden* (1908), p. 104 b].

(27) KEESOM [*Ann. der Phys.*, **35** (1911), p. 591].

Keesom, combinant les résultats statistiques de Smoluchowski et les résultats optiques de Lord Rayleigh arrive à une théorie quantitative de l'opalescence critique.

(28) EINSTEIN [*Ann. der Physik*, **33** (1910), p. 1275-1298] publie un mémoire extrêmement important et fondamental à beaucoup de points de vue. Un premier paragraphe expose des généralités sur l'équation de Boltzmann :

$$(V) \quad S = K \log W$$

(S, entropie ; W, probabilité ; $K = \frac{R}{N}$).

Ensuite sont étudiées les fluctuations par rapport à l'état d'équilibre thermodynamique, les fluctuations en densité en particulier sont étudiées par une méthode originale et très profonde qui depuis a rendu de grands services dans des questions analogues : la densité ρ dans un cube de côté L est posée égale à $\rho_0 + \Delta$, Δ représentant l'écart à la valeur moyenne ρ_0 à un instant donné.

L'écart Δ se développe alors en série genre Fournier :

$$(VI) \quad \Delta = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \cos 2\pi\rho \frac{x}{2L} \cos 2\pi\sigma \frac{y}{2L} \cos 2\pi\tau \frac{z}{2L}$$

ρ, σ, τ = nombres entiers. $B_{\rho\sigma\tau}$ = fonction du temps, dont la valeur moyenne est zéro et dont Einstein arrive à calculer le carré moyen à partir du seul principe de Boltzmann (V).

— Le fait d'avoir pour la densité une expression telle que (VI) maniable pour l'analyse permet de traiter alors des problèmes complexes. En particulier, Einstein donne le calcul complet de la lumière diffusée par suite des fluctuations en

densité, sans aucune hypothèse supplémentaire semble-t-il. Nous verrons cependant que sa méthode est en butte à des critiques graves qui ôtent toute la confiance qu'on pourrait avoir dans ces théories qui *en apparence* sont indépendantes de toute hypothèse moléculaire.

5. Nouvelles discussions de la théorie de Planck. Liaison avec la théorie de la diffusion des rayons X. — (29) OSEEN [*Phys. Zeitsch.*, **17**, p. 233 (1916)] a de nouveau remis en question la théorie de Planck ; on doit d'après lui s'attendre à une diffusion de Planck due aux résonateurs moléculaires considérés isolément superposée à une diffusion par fluctuations en densité : dans le cas des gaz, les intensités diffusées dues à ces deux causes seraient égales *et leur somme serait précisément le double de la valeur initialement donnée par Lord Rayleigh*. Or l'expérience (et spécialement les mesures de transparence atmosphérique) contredit ce point de vue : il y aurait là un paradoxe inexpliqué.

(30) R. LUNDBLAD [*Ann. der phys.*, **57**, p. 183 et 581 (1918)].

(31) R. LUNDBLAD [*Inaug. diss. Upsala* (1920)] éclaircit ce point douteux par une analyse plus serrée. Il montre que pour un corps *rigoureusement homogène*, il n'y a pas de diffusion pour les ondes longues devant la distance moléculaire : cette conclusion est indépendante de la forme de l'équation du mouvement du résonateur et en particulier du terme $-\frac{2e^2}{3mc^3}p''$. Au contraire, introduisons les fluctuations en densité et nous retrouvons la formule (IV) de Planck.

Les calculs de Lundblad ont ceci de particulier qu'ils relèvent d'un point de vue strictement électronique et moléculaire, bien des expressions et des résultats formels en sont à rapprocher de résultats analogues obtenus au sujet de la diffusion et de la diffraction des rayons X par les cristaux et

les corps amorphes : parmi les très nombreux mémoires existant sur cette question, notons les suivants, qui envisagent d'une façon absolument correcte le problème de diffusion proprement dit, quoiqu'y introduisant des simplifications peu légitimes.

(32) P. DEBYE [*Ann. der Phys.*, **43** (1914), p. 49-95] célèbre mémoire où Debye étudie l'influence de l'agitation thermique sur les taches de Laue dans les cristaux.

(33) P. DEBYE [*Gott. Nachricht*, **2** (1915), p. 27].

(34) P. DEBYE [*Ann. der Phys.*, **46** (1915), p. 809] travail d'un intérêt considérable traitant de la diffusion des rayons X par les corps amorphes. Debye y établit une méthode de calcul générale, qui, bien que peu utilisable dans le cas de la lumière visible, nous fournira cependant des renseignements intéressants.

(35) P. DEBYE et P. SCHERRER [*Gott. Nach.* (1916), p. 17]. Application de la théorie précédente au benzol.

(36) R. GLOCKER et M. KAUPP [*Ann. der phys.*, **64** (1921), p. 541].

(37) R. GLOCKER [*Zeitsch. f. phys.* (1921), **5**, p. 389]. Applications diverses de la théorie de Debye.

(38) KEESOM et DE SMEDT [*J. de Phys.* (1923), p. 144] tentent d'attribuer les cercles de diffraction de rayons X dans les corps amorphes à des interférences entre ondes diffractées par des molécules voisines plutôt qu'entre ondes diffractées par les électrons d'une même molécule. Cette idée revient à attribuer à chaque molécule un moment électrique sans chercher à faire intervenir sa structure électronique, point de vue qui s'est révélé fécond dans l'optique moléculaire moderne.

(39) EHRENFEST [*Proc. Amst.*, **17**, p. 1104] de même attribue les cercles de diffraction à des interférences des ondes diffractées provenant de deux atomes d'une même molécule, mais ce point de vue est visiblement insuffisant.

(40) SOMMERFELD [*Atombau und Spectrallinien*, p. 469].

montre que la diffusion de la lumière visible et la diffusion des rayons X ne sont que deux aspects extrêmes d'un même phénomène, la diffraction des ondes électromagnétiques par les électrons, et qu'on peut les faire découler d'une même théorie mathématique.

Enfin nous ne pouvons nous dispenser de signaler :

(41) A. H. COMPTON [*Phys. Rev.*, **21** (1923), p. 484-502], qui découvre le phénomène du changement de longueur d'onde des rayons X durs dans la diffusion, l'explique par une théorie quantique du rayonnement, et surtout (c'est ce point qui nous intéresse ici) montre expérimentalement comment très rapidement pour des longueurs d'onde de quelques angstroms on retrouve la théorie classique de la diffusion sans aucun changement de longueur d'onde. L'effet Compton a donné lieu à un assez grand nombre de travaux que nous ne signalerons pas ici, comme s'écartant du cadre que nous nous sommes fixé.

6. Les formules de dispersion. Une optique moléculaire générale. — Nous verrons que pour établir une théorie correcte de la diffusion de la lumière, il est indispensable de bien connaître la relation qui lie l'indice de réfraction à la densité et aux autres paramètres physiques d'un corps. En revanche on peut, si l'on veut, considérer comme données les variations de l'indice avec la longueur d'onde, la loi de variation n'intervenant pas dans la théorie, mais seulement la valeur de l'indice pour chaque longueur d'onde. C'est ce problème de la variation de l'indice avec l'état physique que nous appelons ici plus spécialement le problème de dispersion : il est très difficile et, du point de vue moléculaire, on est bien loin de l'avoir traité avec toute la rigueur désirable, malgré les efforts considérables qui ont été faits dans cette voie pour introduire des méthodes satisfaisantes. Ces méthodes de calcul présentent nécessairement une assez grande généralité et permettent du même coup d'aborder avec plus ou moins de

facilité des problèmes d'optique moléculaire, comme la théorie de l'effet Kerr, de la polarisation rotatoire magnétique, etc., etc. Nous classerons à part les travaux où intervient de façon explicite l'anisotropie de la molécule. Pour le moment nous envisageons plutôt le grand problème qui consiste à recomposer les principaux effets optiques à partir de la diffraction par les particules élémentaires :

(42) EWALD [*Diss. Munich* (1912)], élève de Sommerfeld, arrive à déterminer la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu cristallin indéfini en tout sens. Il montre que la lumière se propageant avec la vitesse c dans le vide entre les résonateurs moléculaires, le phénomène périodique de diffraction et recomposition des ondes diffractées au passage de chaque plan réticulaire se propage finalement avec la vitesse $\frac{c}{n}$, n étant précisément l'indice de réfraction déterminé et calculé pour le réseau cristallin considéré. Pour qui connaît les difficultés de la question, le mémoire d'Ewald représente un pas en avant considérable.

(43) EWALD [*Ann. der Phys.*, **49**, p. 117 (1916)] traite le même problème de propagation pour un corps cristallin limité à un plan indéfini, ce qui est évidemment plus satisfaisant au point de vue physique. Il est à remarquer qu'il est encore obligé de supposer l'onde tombant normalement sur le plan-frontière. C'est seulement dans des notes récentes qu'il a indiqué être parvenu à lever cette restriction et à obtenir une théorie véritablement moléculaire de la réflexion partielle et de la réfraction, toujours pour un milieu indéfini au-dessous d'un plan. Cf. :

(44) EWALD [*Physica*, **4** (1924), p. 234-251].

(45) A. SOMMERFELD [*Phys. Zeit.*, **8**, p. 841 (1907)].

(46) ESMARCH [*Ann. der Phys.*, **42**, p. 1257 (1913)].

(47) NATANSON [*Bull. intern. Acad. Cracovie*, A. (1914), p. 1 et 335]; — [*Phil. Mag.*, **38**, p. 379 (1919)]. Esmarch et Natanson créent une théorie analogue à celle d'Ewald pour le corps isotrope indéfini.

(48) OSEEN [*Ann. der Phys.*, **48**, p. 15 (1915)].

(49) OSEEN [*Phys. Zeit.*, **16**, p. 404 (1915)] obtient une théorie de la propagation des ondes électromagnétiques dans les corps isotropes *de dimensions finies*.

(50) REICHE [*Ann. der Phys.*, **50**, p. 1 et 121 (1915)] donne une théorie atomistique de la dispersion de la lumière dans un gaz peu dense, par approximations successives.

(31) R. LUNDBLAD, dans sa thèse déjà citée (31), reprend le point de vue d'Oseen et le traite de façon plus complète. La thèse de Lundblad, qui s'intitule *Recherches sur l'optique des milieux dispersifs*, contient tout ce qui a été fait jusqu'à 1920 sur tout ce qui touche à la théorie de la propagation de la lumière dans les milieux isotropes, c'est un travail tout à fait considérable où bien des points litigieux sont éclaircis.

Enfin deux mémoires récents sont à signaler :

(51) G. DARWIN « Les constantes optiques de la matière » [*Trans. of Cambridge phil. soc.*, **23**, p. 137-167 (1924)] traite aussi le problème de la propagation de la lumière dans un corps isotrope indéfini compris entre deux plans parallèles. En apparence, il refuse d'adopter le point de vue moléculaire, mais il se contente d'attribuer à chaque élément de volume du corps un « pouvoir diffractant » qu'il introduit comme facteur dans un vecteur de Hertz destiné à lui fournir la valeur des champs électriques et magnétiques des ondes diffractées. Il est à peine besoin de faire remarquer que l'emploi de ce vecteur de Hertz revient à considérer dans le corps des doublets particuliers et que nous avons par conséquent une théorie véritablement moléculaire. Quoi qu'il en soit, Darwin obtient les lois complètes de réfraction et une simple généralisation lui donne le pouvoir rotatoire magnétique et l'effet Kerr.

(52) BORN [*Atomtheorie des festen Zustandes*, Teubner (1923)] envisage la propagation de la lumière dans un cristal par une méthode différente de celle d'Ewald et aboutit à des résultats du même ordre.

Tous ces travaux sont d'ailleurs soumis à la restriction que l'on opère sur des fréquences très éloignées des fréquences d'absorption. Jusqu'ici la théorie classique de l'absorption reste aussi obscure que par le passé, après l'échec de la théorie de Planck (17) qui, pensant rendre compte de l'absorption véritable, n'arrive en somme avec la mise au point de Mandelstamm (18) et de Lundblad (30) qu'à calculer la diffusion.

(53) BIALOBJESKI « Sur l'absorption vraie de la lumière » [*J. de Phys.*, **5** (1924), p. 269-279].

(54) BIALOBJESKI [*Bull. acad. Polonaise Sc.* (1923), p. 57 et (1924), p. 21].

(55) BIALOBJESKI [*Ann. de physique*, **5** (1926), p. 216-263] semble bien avoir trouvé la véritable solution du problème de l'absorption aussi bien dans la théorie classique que dans toute théorie quantique, en considérant l'influence sur le mouvement des molécules de la *pression de radiation* des ondes incidentes ; la molécule fuyant devant cette pression de radiation produit en moyenne un travail, son accroissement de force vive dans une direction privilégiée se transformant en énergie calorifique inorganisée dans les chocs intermoléculaires. Cette pression de radiation est en général très petite : elle grandit énormément au voisinage de la résonance entre l'onde incidente et la molécule, et son introduction explique parfaitement l'absorption.

Toute théorie complète des constantes optiques de la matière devra désormais tenir compte du point de vue de Bialobjeski.

7. Introduction des molécules anisotropes. Le rapport de dépolarisation ρ . — Nous supposerons d'une façon générale dans tout ce qui va suivre un faisceau de lumière parallèle se propageant suivant ox dans un corps diffusant. Cette lumière sera soit naturelle soit polarisée suivant oz et l'on observera la lumière diffusée suivant oy ; ox , oy , oz étant trois axes

rectangulaires. Cela étant, toutes les théories de la diffusion de la lumière édifiées dans les mémoires précédemment cités attribuent, dans le cas d'une lumière polarisée suivant oz par exemple, à chaque élément de volume ou à chaque molécule du corps diffusant un doublet électrique d'axe oz , et en déduisent cette conséquence expérimentale précise que dans l'observation suivant oy la lumière diffusée doit être complètement polarisée suivant oz .

Or l'expérience a montré à R. J. Strutt dans un travail datant de 1918 qu'il n'en était pas ainsi : une proportion parfois assez notable de la lumière diffusée vibre suivant ox (la direction d'observation étant toujours oy).

Nous appellerons rapport de dépolarisation ρ la quantité :

$$\rho = \frac{\text{intensité diffusée analysée suivant } ox}{\text{intensité diffusée analysée suivant } oz}.$$

C'est une quantité immédiatement accessible à l'expérience, et la théorie doit rendre compte du fait qu'elle est différente de zéro.

(56) LORD RAYLEIGH [*Phil. Mag.*, **35**, p. 373-381 (1918)] dans un travail intitulé « Sur la polarisation imparfaite de la lumière diffusée » publié fort peu de temps après la découverte de son fils, mit ce phénomène sur le compte de l'anisotropie moléculaire. L'hypothèse de l'anisotropie moléculaire consiste à admettre que la molécule excitée par une onde électromagnétique prend un moment électrique proportionnel au champ incident, mais qui n'a pas la même direction que lui, tout en rayonnant cependant comme un dipol de Hertz.

L'idée de faire intervenir directement l'anisotropie moléculaire dans l'explication des phénomènes est assez récente. Dans le cas de la biréfringence des cristaux par exemple on a longtemps cru que cette biréfringence était une conséquence exclusive de la structure réticulaire.

(57) M. BRILLOUIN [*La structure de la Matière* (Congrès Solvay, 1913), Paris, 1921, p. 185], donne une discussion approfondie de l'influence de l'anisotropie moléculaire sur les propriétés optiques des cristaux, qu'il conclut en gros en disant que l'influence de la molécule est au moins du même ordre que celle du réseau.

Dans le cas d'un corps isotrope, seules des molécules anisotropes peuvent rendre compte de la biréfringence électrique ou magnétique.

(58) LANGEVIN [*Le Radium*, 7 (1910), p. 249-260] développant une idée émise par MM. Cotton et Mouton pour interpréter le phénomène découvert par eux de la biréfringence magnétique, rend compte des deux biréfringences électriques et magnétiques par l'effet d'orientation par les champs de molécules anisotropes. Pour la commodité du calcul, M. Langevin suppose que le moment électrique que prend une molécule sous l'action d'un champ extérieur E peut se décomposer en trois vecteurs portés par trois axes principaux rectangulaires dans la molécule : si $\alpha\beta\gamma$ sont les cosinus E par rapport à ces trois axes, les composantes du moment électrique moléculaire sont $\alpha\alpha E$, $b\beta E$, $b\gamma E$, a et b étant deux facteurs caractéristiques. Le fait que a est différent de b entraîne que le moment électrique induit n'est pas dirigé suivant le champ, d'où l'anisotropie. On le voit, M. Langevin se guidant sans doute sur le principe de Curie attribue aux propriétés électriques et optiques de la molécule la symétrie d'un ellipsoïde de révolution. Par la suite, bien des auteurs ont cru devoir généraliser la « molécule anisotrope de Langevin » en considérant un ellipsoïde non de révolution : les axes de l'ellipsoïde n'entrant dans tous ces calculs que par deux invariants, dont un seul caractéristique de l'anisotropie. l'hypothèse d'une molécule à trois axes inégaux ne constitue nullement une généralisation et n'introduit que des complications de calcul pour le moins inutiles. Il en est fait usage cependant dans les travaux de Lord

Rayleigh (56), dans ceux très nombreux de Gans, de M. Cabannes, de Raman et ses élèves, etc. Pour nous, nous emploierons la molécule de M. Langevin, et nous tenons à préciser qu'elle est aussi générale que l'ellipsoïde à trois axes inégaux ⁽¹⁾.

Dans son mémoire (57) déjà cité, Lord Rayleigh a calculé le rapport de dépolarisation pour un gaz parfait constitué par des molécules à trois axes inégaux. Il n'a pas envisagé la modification qui pouvait éventuellement s'ensuivre dans l'intensité de la lumière diffusée. Cette découverte théorique était réservée à :

(59) J. CABANNES [*Thèse, Ann. de Phys.*, **15** (1921), p. 1-150].

(60) J. CABANNES [*Journ. de Phys.* (1920), p. 129-141 (6)].

Dans ces mémoires, M. Cabannes reprenant les calculs de Lord Rayleigh pour le cas de la diffusion dans les gaz parfaits montre que, si ρ est le rapport de dépolarisation, l'intensité diffusée à 90° est :

$$(VII) \quad i = 2\pi^2 \frac{(\mu - 1)^2}{\lambda^4 N} \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}, \quad (\text{Cf. (II)})$$

tandis que le coefficient d'absorption h devient :

$$(VIII) \quad h = \frac{32\pi^3}{3N\lambda^4} (\mu - 1)^2 \frac{6 + 3\rho}{6 - 7\rho}.$$

Dans les publications relatives à ses nombreux travaux expérimentaux, M. Cabannes a plusieurs fois reproduit ces calculs sous des formes diverses.

(61) LORD RAYLEIGH [*Sc. Papers*, VI, p. 546] reconnaît le fait que sa formule pour l'intensité diffusée est sensiblement modifiée si l'on tient compte de la dépolarisation.

(1) Ceci, bien entendu, quand nous mesurons l'anisotropie par une interprétation d'expérience. Si nous voulons calculer l'anisotropie à partir d'un modèle moléculaire, nous aboutissons en général à l'ellipsoïde à trois axes inégaux.

(62) L. VESSOT-KING [*Proc. Roy. Soc.*, **A. 104** (1923), p. 333-357].

Dans ce travail intitulé « Sur les Molécules anisotropes complexes en relation avec la dispersion et la diffusion de la lumière », M. Vessot-King cherche à généraliser la molécule anisotrope de M. Langevin. Il admet que pour chaque électron de la molécule, on peut trouver trois axes $\xi\eta\zeta$ principaux, tels que les équations du mouvement de l'électron dans le champ E soient par exemple :

$$m \frac{d^2\xi}{dt^2} + \alpha_1 \xi = eE,$$

m étant la masse, e la charge de l'électron, α_1 caractérisant l'intensité de la force rappelant dans la direction ξ l'électron vers sa position d'équilibre, mais ces axes peuvent différer pour les différents électrons d'une même molécule. M. Vessot-King montre cependant qu'on retrouve les formules de M. Cabannes (59) d'ailleurs après correction d'une formule inexacte donnée dans le travail de ce dernier. Cette théorie de M. Vessot-King est restreinte aux gaz.

(63) VESSOT-KING [*Nature*, **111**, p. 667 (1923)] donne une théorie de la diffusion de la lumière dans les liquides qui généralise celle exposée en (62) pour les gaz. Dans le calcul des fluctuations en densité, il fait intervenir le coefficient de compressibilité adiabatique au lieu du coefficient isothermique. Nous y ferons allusion au cours de notre travail.

(64) RAMAN [*The Molecular scattering of light Calcutta* (1922)] publie un petit opuscule consacré à la diffusion de la lumière, où par des considérations très simples il obtient la correction à apporter à la théorie d'Einstein (28) pour tenir compte de la dépolarisation.

(65) RAMANATHAN [*Proc. ind. Ass. of Science*, **8** (1923), p. 1-22 et 181-198]. Ce travail, intitulé « théorie électromagnétique de la diffusion de la lumière dans les liquides » contient dans la première partie, une erreur de principe, signalée par M. de Malleman [*C. R.*, **180** (1925), p. 2035]

et par moi-même [*J. de Phys.*, **5** (1924), p. 280]. La seconde partie donne une théorie correcte dans sa forme, mais qui n'a de moléculaire que le nom.

(66) Y. ROCARD [*C. R.*, 3 août 1925, p. 212]. Dans cette note, on montre que les trois théories de Vessot-King (63) de Ramanathan (64) et de Gans (85) bien que différentes dans leur forme (présence ou absence du facteur $\left(\frac{n^2 + 3}{2}\right)^2$ dans l'intensité diffusée) et dans leur principe (moléculaire ou thermodynamique) ne diffèrent en réalité que par des hypothèses *implicites* faites par leurs auteurs sur les fluctuations du champ de polarisation. Il faut toutefois réintroduire le coefficient de compressibilité isothermique dans la théorie de M. Vessot-King. Nous obtenons alors les formules que j'ai appelées « genre Vessot-King ».

(67) R. DE MALLEMANN [*Rev. gén. des Sc.* (1927), p. 453]. Dans un article consacré à la propagation de la lumière dans les milieux à structure moléculaire, M. de Mallemann examine la théorie moléculaire de la diffusion et constate qu'elle conduit pour l'intensité diffusée aux formules genre Vessot-King que j'ai déjà introduites. C'est l'opinion à laquelle je me range aussi dans le présent travail, avec cette nuance qu'il faut y ajouter d'autres causes de diffusion que celles que celles envisagées jusqu'ici.

(68) R. DE MALLEMANN [*C. R.*, **180** (1925), p. 2035]. Auparavant, M. de Mallemann avait obtenu dans cette note une relation directe entre la constante de Kerr et le rapport de dépolarisation ρ , qui diffère légèrement de celle obtenue tout d'abord par Gans (94) et qui comporte une dispersion très faible de ρ avec la longueur d'onde, ce qui est conforme à l'expérience. Cette formule de M. de Mallemann rentre aussi dans les formules genre Vessot-King, et c'est d'ailleurs la publication de ce résultat remarquable qui m'a incité à publier moi-même en (66) la classification que j'avais obtenue depuis quelque temps déjà.

(69) KRISHNAN [*Proc. ind. Ass. of Sc.*, **9** (1926), p. 251-270]. Krishnan, adoptant ma classification (66), cherche à vérifier les diverses théories en présence à l'aide des données alors connues sur la diffusion. Bien que ses données soient entachées d'erreurs dues à la fluorescence des liquides étudiés, il arrive à la conclusion que la théorie genre Vessot-King est de beaucoup la mieux vérifiée dans l'ensemble. Nous montrons dans ce travail que, toutes corrections faites, sa conclusion reste vraie.

(70) J. CABANNES [*J. de Phys.*, **8** (1927), p. 321-336] entreprend un travail analogue. Il donne une analyse très pénétrante des mesures *absolues* d'intensité diffusée effectuées jusqu'ici ; nous ne pouvons par contre accepter son interprétation des mesures *relatives*. Nous reprenons sa discussion à la fin de ce travail.

(71) RAMANATHAN [*Indian Journ. of Phys.*, **1** (1927), p. 413-436] examine la question des fluctuations de la constante diélectrique, trouve des raisons qualitatives convaincantes pour ne pas faire fluctuer le champ de polarisation et retombe en ce qui concerne la diffusion sur des formules *qui ne sont autres que celles que j'ai nommées « genre Vessot-King »*. Les physiciens hindous ont pris l'habitude de les attribuer à Ramanathan : Il me semble correct de les faire remonter à M. Vessot-King, bien que ce dernier n'ait peut-être pas vu clairement les difficultés que j'ai exposées en (66). Toutefois, il faut remarquer que le champ de polarisation a des fluctuations, mais qu'elles sont automatiquement comptées dans celles du champ intermoléculaire, comme nous le montrerons dans ce travail. En tout cas la présente théorie de Ramanathan contredit celle qu'il a donnée en (65) et dont il ne faut plus faire état.

Avant tous ces travaux, la question de savoir si les molécules étaient bien optiquement isotropes avait préoccupé quelques chercheurs ; nous devons citer :

(72) L. VESSOT-KING [*Nature*, **93**, p. 557 (1914)].

(73) FOWLE [*Astrophys. Journ.*, **40**, p. 435 (1914)].

(74) FOWLE [*Smithsonian Collect.*, **69**, n° 3 (mai 1918)].

(75) DEMBER [*Ann. der Phys.*, **49**, p. 599-610 (1914)].

8. Emploi de molécules anisotropes autres que celles de M. Langevin. — La molécule de M. Langevin semble très particulière; elle est cependant si commode pour le calcul que bien peu d'auteurs ont eu le courage d'en envisager d'autres :

(76) M. BORN [*Berichte d. Deutsch Phys. Gesell.*, **19** (1917), p. 243]; [*Berichte d. Deutsch. Phys. Gesell.*, **20** (1918), p. 161].

(77) BORN et GERLACH [*Zeit. f. phys.*, **5** (1921), p. 374].

Ces auteurs font des calculs complets pour des atomes et molécules de Bohr (avec des électrons situés symétriquement sur les mêmes trajectoires circulaires). Ils parviennent à calculer des dépolarisations qui n'ont avec l'expérience qu'un rapport d'ordre de grandeur assez vague. Les calculs dépendent d'une fonction caractéristique fondamentale déjà déterminée par :

(78) SOMMERFELD [*Ann. der phys.*, **53** (1917), p. 497-550].

(79) DEBYE [*Sitzungsb. Bay. Akad. München* (1915)] détermine de même le moment électrique de la molécule d'hydrogène, supposée être une molécule de Bohr.

En somme ces calculs condamnent la conception primitive de Bohr relative à la structure des molécules avec électrons rangés sur des cercles.

9. Essais de calcul direct de l'anisotropie des molécules. — *Grosso modo*, l'expérience montre que la dépolarisation, donc l'anisotropie des molécules des gaz rares, est négligeable. Or ces molécules sont des atomes dont les électrons superficiels consistent en deux, huit, seize, etc., électrons arrangés vraisemblablement de façon à avoir à peu près une symétrie sphérique, comme dans la conception de l'atome

de Landé : c'est tout cet édifice électronique qui aurait une anisotropie négligeable. Mais dans la molécule d'un corps quelconque, cet édifice se retrouve dans chacun des ions qui, combinés entre eux, forment la molécule. Plaçons cette molécule dans un champ électrique : chaque ion prend un moment électrique induit dirigé suivant le champ puisque par l'hypothèse l'ion est isotrope. Mais les moments induits dans les ions voisins d'un ion donné, en envoyant sur ce dernier des champs variables avec leur propre position, induisent dans ce dernier un moment de direction variable corrélatif d'une anisotropie.

Cette conception est évidemment très séduisante : cependant elle repose sur une hypothèse particulièrement audacieuse, qui est celle de l'isotropie individuelle des ions ; il est malheureusement certain que l'attraction électrostatique très puissante qui maintient les ions au contact dans la molécule dérange complètement la structure interne des ions, au moins de leur couche d'électrons superficiels et suffit à elle seule à rétablir une anisotropie qui vraisemblablement n'est pas négligeable. Il faut encore d'autres hypothèses, quand on veut obtenir un calcul précis, pour pouvoir calculer la grandeur du moment électrique induit dans chaque ion. Jusqu'ici on a attribué à ces ions le même moment que celui qu'ils ont dans la molécule correspondante : ainsi le H de CH_4 est supposé avoir le moment électrique voulu pour rendre compte des propriétés optiques de la molécule d'hydrogène H^2 .

Les mémoires suivants exposent des recherches pour relier la structure à l'anisotropie :

(80) RAMANATHAN [*Proc. Roy. Soc.*, **A. 107** (1925), p. 684-693 ; *Proc. Roy. Soc.*, **A. 110** (1925), p. 123-132].

Le premier de ces mémoires est consacré à l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le sulfure de carbone et le gaz carbonique, le second au benzène et au cyclohexane.

(81) HAVELOCK [*Phil. Mag.*, **3**, p. 175 (1927)] donne des calculs du même genre.

(82) J. CABANNES et GAUZIT [*J. de Phys.*, **6** (1925), p. 182-198] trouvent pour le méthane CH_4 et ses homologues une dépolarisation très faible mais non nulle $\rho = 0,016$; or il est visible que si l'on attribue à la molécule de méthane la structure d'un tétraèdre régulier, l'anisotropie calculée comme il vient d'être expliqué va être rigoureusement nulle (ce qui justifie nos critiques sur le principe même de ce calcul). MM. Cabannes et Gauzit, après avoir montré l'influence négligeable des vibrations des atomes à l'intérieur de la molécule, sont donc obligés de conclure :

« Si l'on adopte un modèle moléculaire à électrons fixes, la dépolarisation de la lumière diffusée par le méthane ne peut provenir que d'une anisotropie des atomes de carbone. »

Il n'y a pas là le moindre paradoxe, vu que les électrons dans les molécules ne sont certainement pas fixes. Il s'ensuit malheureusement que la molécule de Langevin n'est plus applicable, et que le calcul direct de l'anisotropie ne peut être qu'approximatif.

Adoptant cette conception consistant à attribuer les anisotropies et dissymétries moléculaires au *champ intramoléculaire*, qui est donné par l'étude de la réfractivité et de sa dispersion, M. de Mallemann a pu calculer *a priori* toutes les constantes optiques de la matière en fonction de la structure moléculaire. Voici la liste de ceux de ses très remarquables travaux qui intéressent la théorie de la diffusion :

(83) R. DE MALLEMANN [*Ann. de Physique*, juillet-août 1924]. Recherches sur la biréfringence électromagnétique des corps actifs.

(84) R. DE MALLEMANN [*Ann. de Phys.*, t. IV, sept.-oct. 1925]. Note au sujet de la théorie de la polarisation rotatoire.

(85) R. DE MALLEMANN, *C. R.*, **180** (1925), p. 2035].

(86) R. DE MALLEMANN [*C. R.*, **181** (1925), p. 106, p. 298, p. 371, p. 1139].

(87) R. DE MALLEMANN [*C. R.*, 21 juin 1926 et 5 juillet 1926].

(88) R. DE MALLEMANN [*J. de Phys.*, **7** (1926), p. 295-315]. Ce dernier travail contient une théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique.

M. R. de Mallemann a donc réalisé un progrès très considérable dans la voie de l'édification d'une optique moléculaire générale, mais nous sommes obligés de remarquer le caractère simplificateur des conceptions à la base de sa théorie. En cherchant simplement à approfondir le cas très particulier de la diffusion de la lumière, nous serons amenés à des relations moins simples que celles qu'il a données.

Auparavant, on avait déjà cherché à rendre compte des réfractions moléculaires par les mêmes procédés. Nous ne pouvons donner une bibliographie complète de la question, mais nous citerons notamment :

(89) L. SILBERSTEIN [*Phil. Mag.*, **33** (1917), « Sur la réfractivité moléculaire et les interactions atomiques », I et II].

(90) HAVELOCK [*Proc. Roy. Soc.*, **A. 101**, p. 154 (1922)].

(91) W. L. BRAGG [*Proc. Roy. Soc.*, **A. 106**, p. 366 (1924)].

(92) BORN et HEISENBERG [*Zeits. ch. f. Phys.*, **23**, p. 388 (1924)].

Cette théorie du *champ intramoléculaire*, qui trouve à l'heure actuelle son plus bel épanouissement dans les travaux de M. de Mallemann déjà cités, permet évidemment d'éliminer l'anisotropie moléculaire entre les relations obtenues pour la dépolarisation et d'autres constantes optiques. Entre la dépolarisation et la constante de Verdet on a des relations données par M. de Mallemann dans les travaux cités. La dépolarisation et le phénomène de Kerr sont également liés :

10. Relations entre la dépolarisation et le phénomène de Kerr.

— L'idée fondamentale d'éliminer l'anisotropie entre la dépolarisation et la constante de Kerr, ou plutôt leurs valeurs,

donnée par la théorie est due à R. Gans et se trouve exposée dans un mémoire consacré à la diffusion dans les gaz.

(93) R. GANS [*Ann. der phys.*, **65**, p. 97 (1921)]. « Asymétrie des molécules gazeuses ». La théorie de la diffusion donnée par Gans reproduit celle de Lord Rayleigh-Cabannes, et celle du phénomène de Kerr ne diffère pas de celle de M. Langevin, généralisée en apparence par l'emploi de molécules à trois axes inégaux.

(94) R. GANS [*Zeitsch. f. Phys.*, **17** (1923), p. 353-397] a appliqué la même idée aux liquides. Par différents artifices de calcul (qui dans son esprit constituent une théorie « phénoménologiste » générale de la diffusion) il obtient l'expression de l'intensité diffusée, et de la dépolarisation en fonction de la constante de Kerr. Sa théorie, bien que tout à fait remarquable, n'a rien de général et est au contraire édiflée sous des hypothèses très particulières. Elle soulève des critiques sur lesquelles nous reviendrons.

(95) R. GANS [*Ann. der phys.*, **64** (1921), p. 481-512] donne une théorie détaillée de la constante diélectrique et de la double réfraction électrique.

(96) G. LIVENS [*Ann. der phys.*, **75** (1924), p. 819-824] adresse des critiques très sévères aux théories de Gans sur le magnétisme ; ces critiques peuvent s'appliquer aussi à son mémoire (94).

(97) R. GANS [*Zeitsch. f. phys.*, **22** (1924), p. 44-50] — complément à son mémoire de 1923.

(98) R. GANS [*Ann. der phys.*, **77** (1925), p. 317-324]. « Diffusion dans les solides isotropes et les liquides ».

Dans ce mémoire, Gans montre avec évidence que son mémoire de 1923 ne donne pas la théorie générale de la diffusion, puisqu'il prévoit des effets nouveaux dépendant du rapport du module de torsion à la rigidité, rapport qui se présente sous la forme $\frac{0}{0}$ pour les liquides.

(99) W. H. MARTIN [*J. of phys. Chem.*, **28** (1924), p. 1284-

1290] a rassemblé les données connues sur la diffusion pour les comparer aux formules de Gans. Cette tentative nous semble prématurée, les expériences étant entachées d'erreurs et la théorie douteuse.

11. Dispersion de la dépolarisation. — Elle résulte évidemment des relations entre la dépolarisation et la constante de Kerr, puisque la dispersion de la constante de Kerr peut être considérée comme connue en fonction de l'indice, grâce aux travaux de :

(100) HAVELOCK [*Proc. Roy. Soc.*, **80** (1908), p. 28-44]. On sait que d'après Havelock le phénomène de Kerr relève d'un changement de structure sous l'influence du champ électrique : par exemple un cristal cubique devient quadratique quand on le place dans le champ, et comme tel il devient biréfringent. De sa théorie résulte la relation :

$$\frac{B\lambda\mu}{(\mu^2 - 1)^2} = C.$$

B étant la constante de Kerr, C une constante, λ la longueur d'onde μ l'indice du corps pour la radiation λ quand il est isotrope. Il a été reconnu que cette relation subsistait aussi dans la théorie de Langevin [effet Kerr produit par orientation des molécules, mémoire (58) déjà cité] et elle est très bien vérifiée par l'expérience.

(101) W. H. MARTIN dans le mémoire précédent (90) en déduit aisément la dispersion de ρ en admettant la théorie de Gans. Personnellement nous avons dès l'apparition du mémoire de Gans obtenu la même formule. M. R. de Malleman [cf. (68)] en a donné une légèrement différente déduite de la théorie moléculaire.

12. Relation entre la dépolarisation, le rapport des retards absolus, et l'électrostriction. — Cette relation a été obtenue par nous, elle fait appel à la théorie de l'électrostriction. Voici les principaux mémoires s'y rapportant :

Helmoltz, puis Lippmann ont montré qu'un liquide éprouve dans un champ électrostatique uniforme une contraction.

(102) POCKELS [*Le Radium*, 9 (1912), p. 148] a signalé qu'il en résultait une variation d'indice qui vient se superposer à l'effet Kerr, et qui caractérise au point de vue optique l'électrostriction. Il calcule cette variation d'indice à partir des résultats de Lippmann, mais malheureusement cette théorie de Lippmann n'a pas de valeur, étant basée sur l'hypothèse purement gratuite et certainement fausse que l'électrostriction se fait sans variation de température.

(103) BRUHAT et PAUTHENIER [*C. R.*, 1^{er} déc. 1924] ont donné une théorie de l'électrostriction adiabatique. Pour calculer la variation d'indice, ils supposent que celui-ci satisfait à la relation $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{\rho} = C^{\text{te}}$ qui restreint un peu la généralité de leur théorie. Outre que le pouvoir inducteur ε et l'indice n dépendent de la température, il faudrait aussi envisager la diminution de ε dans les champs forts employés expérimentalement.

Au point de vue expérimental, M. Pauthenier est le premier et jusqu'ici le seul qui ait réussi à faire des mesures du rapport des retards absolus et à déceler l'électrostriction : toutes les données numériques que nous utiliserons se trouvent contenues dans ses travaux :

(104) M. PAUTHENIER [*Thèse Paris* et *Ann. de phys.*, 1920] au moyen d'une méthode de charges instantanées, mesure le rapport des retards absolus dans le phénomène de Kerr avant que l'électrostriction apparaisse, puis, espaçant le moment de la charge et le moment de la mesure voit naître et croître l'électrostriction.

(105) M. PAUTHENIER (*J. de phys.*, 5 (1924), p. 312-320] s'attache à faire des mesures directes de variation d'indice par électrostriction dans des liquides très peu biréfringents.

(106) BRUHAT et PAUTHENIER [*J. de phys.*, **6** (1925), p. 1-9], mémoire plus étendu développant la note (94).

(107) Y. ROGARD [*C. R.*, 17 août 1925, p. 283].

Dans cet article on donne entre les rapports des retards absolus ψ tel qu'on le mesure (c'est-à-dire effet Joule éliminé, et compte tenu de l'électrostriction), la dépolarisation ρ et le rapport $\gamma = \frac{C}{c}$ la relation suivante :

$$\rho = \frac{6(\psi - 1)}{(7 + 2\gamma)\psi + (4\gamma - 7)}.$$

Cette relation suppose en outre que l'indice et la constante diélectrique ne dépendent que de la densité. Les formules que j'ai données pour le cas général sont inexactes par suite d'une erreur de transcription dans la théorie de l'électrostriction.

13. Relation entre la diffusion et la polarisation rotatoire magnétique. — Cette relation a été déduite de la théorie moléculaire par M. de Malleman dans ses travaux déjà cités (83-88).

14. Perfectionnements à la théorie de l'opalescence. — Les fondements de la théorie de l'opalescence se trouvent dans les mémoires (24) à (28) déjà cités, cependant la question soulevait encore des difficultés, qui font l'objet des travaux suivants :

(108) L. BRILLOUIN [*C. R.*, **158** (1914), p. 1331].

(109) L. BRILLOUIN [*Ann. de phys.*, **17** (1922), p. 88-122] part d'une idée originale consistant à décomposer les fluctuations en densité en ondes régulières de compressibilité, longitudinales et transversales ⁽¹⁾, se propageant à travers le fluide. Ces ondes sont caractérisées par une amplitude et une fréquence, cette dernière considérée comme un degré de liberté pour les mouvements d'agitation thermique. Pour

(1) Ces dernières dans le cas des solides.

trouver leur énergie, c'est-à-dire finalement leur amplitude, M. Léon Brillouin considère comme illégitime d'appliquer le principe d'équipartition (adopté au contraire par Einstein en 1910) et leur applique une analyse voisine de celle créée par Debye dans le problème des chaleurs spécifiques, ce qui au point de vue expérimental se traduirait par une intensité de lumière diffusée décroissant très vite quand la température baisse. De plus M. Léon Brillouin constate que les ondes d'agitation moléculaire particulièrement actives pour diffuser de la lumière de longueur d'onde λ ont précisément une longueur d'onde voisine de λ : en somme les éléments diffusants sont de très grandes dimensions par rapport aux molécules, et ont un indice très voisin de l'indice du milieu qui les entoure, la diffusion elle-même étant une sorte de réflexion de la lumière sur ces ondes de matière ; il s'ensuit que la diffusion de la lumière par un liquide se rapprocherait plus de la diffusion par des colloïdes que par de petites particules. M. L. Brillouin prédit même que la diffusion doit être un peu plus intense de ce fait vers l'avant que vers l'arrière du faisceau de lumière, ce que l'expérience n'a ni infirmé ni confirmé jusqu'ici. Cette théorie ignore complètement l'existence des molécules individuelles (qui interviennent simplement pour fixer le nombre des degrés de liberté d'agitation moléculaire) et de leur anisotropie. Elle apporte beaucoup de points de vue nouveaux, mais il est peu probable qu'on arrive à la concilier avec une théorie véritablement moléculaire.

Dans les mémoires d'Einstein et Smoluchowski, la diffusion, proportionnelle à la compressibilité β , deviendrait infinie au point critique (de même pour un mélange binaire, elle deviendrait infinie au point critique de miscibilité complète) : du point de vue moléculaire il est évidemment impossible qu'il en soit ainsi. Il y a donc là un certain paradoxe.

(110) ORNSTEIN et ZERNICKE [*Proc. Amst.*, **17**, 793 (1914)] le lèvent très ingénieusement en remarquant l'influence que

les forces de cohésion exercent sur les fluctuations en densité : cette influence, très faible et négligeable loin du point critique, suffit cependant à empêcher l'opalescence de devenir infinie au point critique. Il en résulte que l'opalescence cesse d'être proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$ pour le devenir à $\frac{1}{\lambda^2}$ dans un domaine étroit autour du point critique. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de citer explicitement ces très remarquables résultats.

(111) ZERNIKE [*Proc. Amst.*, **18** (1916), p. 1520].

(112) LAUE [*Phys. Zeitsch.*, **18** (1917), p. 542].

(113) ORNSTEIN et ZERNIKE [*Phys. Zeitsch.*, **19** (1918), p. 134].

(114) ZERNIKE [*Thèse Amsterdam* (1915)] reviennent sur le même problème, ainsi que :

(115) ZERNIKE [*Arch. Néerl.*, **3**, vol. **4** (1917), p. 74].

(116) FURTH [*Sitzungsberichte Wien.*, série II, vol. 124].

En revanche,

(117) K. C. KAR [*Phys. Zeitsch.*, **27**, p. 389 (1916)] expose à ce sujet des idées complètement erronées, qui sont justement réfutées par :

(118) M. N. MITRA [*Indian Journal of Physics*, vol. 1, part. II, p. 137-140].

Nous pensons avoir donné dans ces quelques pages une idée précise et en même temps vivante de la façon dont s'est faite et se continue de nos jours l'édification d'un des chapitres les plus passionnants de la physique moléculaire moderne. Nous avons dû restreindre notre documentation au cas de la diffusion par les fluides purs, il est évident du reste que l'étude de la diffusion par les mélanges n'apporte pas d'idées théoriques bien nouvelles. On ne peut s'empêcher d'être frappé des nombreux et puissants efforts qui ont été faits surtout dans les débuts, en vue de résoudre les problèmes parfois mystérieux qui se posaient, et on peut espérer qu'il en sortira une véritable théorie moléculaire de la pro-

pagation de la lumière dans les milieux dispersifs et absorbants, d'où découleront en particulier tous les phénomènes élémentaires : réflexion, réfraction, diffusion, absorption, polarisation rotatoire, etc... Nous avons tous les éléments pour la faire, éléments encore épars dans des travaux souvent à peine ébauchés. Les rassembler sera l'œuvre de demain.

CHAPITRE PREMIER

Calcul général de la lumière diffusée par un Corps isotrope.

1. Le moment électrique des particules diffusantes. — Soit un faisceau de lumière se propageant suivant xox' dans un corps A. L'expérience indique qu'il y a de la lumière diffusée, et que son intensité est proportionnelle à l'éclairement incident (cf. J. CABANNES, *Thèse*). Nous croyons savoir d'autre part que le seul phénomène élémentaire qui intervienne est la diffraction des ondes incidentes par les électrons. Il faut donc, en composant les vecteurs électriques de ces ondes diffractées au point d'observation, trouver l'expression théorique de la lumière diffusée.

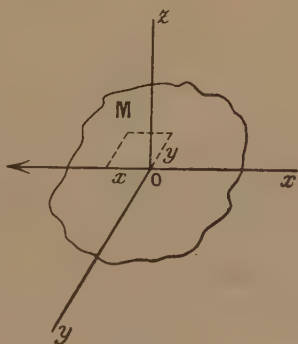


Fig. 1.

Chaque électron, vibrant sur sa trajectoire primitive sous l'influence des ondes lumineuses, devient un dipôle de Hertz et rayonne suivant la théorie de Maxwell. Nous pouvons même considérer tous les électrons d'une même molécule comme liés, et vibrant en concordance de phase, si la longueur d'onde incidente est grande devant le diamètre de la molécule. C'est le cas de la lumière visible, et pas celui des rayons X.

Mais le rayonnement de la molécule entière, résultante des rayonnements d'électrons vibrant sur des trajectoires d'orientation différente, sera-t-il celui d'un dipôle? L'expérience nous répond : oui ; la diffusion moléculaire est en effet aussi intense en avant qu'en arrière du faisceau incident, dans des directions faisant des angles variables avec le faisceau [cf. GANESAN. *Phys. Rev.*, **23** (1924), p. 63-68] ce qui est caractéristique d'un rayonnement de dipôle. Il faut donc attribuer à chaque molécule un *vecteur électrique* caractéristique représentant son moment électrique et proportionnel au champ agissant sur la molécule. Soit $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$, ce moment induit et $\vec{E}(X, Y, Z)$ le champ agissant. $\vec{p}$ devant être un vecteur, la relation entre $\vec{p}$ et $\vec{E}$ est nécessairement du type :

$$(1) \quad \begin{cases} p_x = \alpha_{xx} X + \alpha_{xy} Y + \alpha_{xz} Z \\ p_y = \alpha_{yx} X + \alpha_{yy} Y + \alpha_{yz} Z \\ p_z = \alpha_{zx} X + \alpha_{zy} Y + \alpha_{zz} Z \end{cases}$$

les α étant des coefficients dépendant de l'orientation de la molécule et des positions relatives des divers électrons dans la molécule.

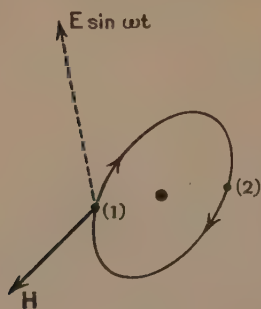


Fig. 2.

Toutefois il se pourrait que p_x , p_y , p_z , dépendent également de $\frac{\partial X}{\partial t}$, $\frac{\partial Y}{\partial t}$, $\frac{\partial Z}{\partial t}$. Montrons-le sur un exemple :

Soit un atome formé de 2 électrons (1) et (2) tournant autour d'un noyau, soit E le vecteur électrique de l'onde incidente, l'électron (1) prend un déplacement à partir de sa trajectoire proportionnel à E , et une vitesse de ce fait proportionnelle à

$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$. Or l'électron (2) produit sur (1) un champ magnétique $\mathbf{H}$, d'où une force $[\mathbf{VH}]$ ⁽¹⁾ agissant sur (1), proportionnelle à $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$, qui déplacera l'élection et lui fera émettre un rayonnement en $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$. Donc, au lieu d'avoir comme en (1)

$$(1') \quad \rho_K = \alpha_{iK} \mathbf{E}_i$$

(somme en i , $i = x, y, z$ puis $K = x, y, z$) on aurait :

$$(2) \quad \rho_K = \alpha_{iK} \mathbf{E}_i + \beta_{iK} \frac{\partial \mathbf{E}_i}{\partial t}.$$

Mais les termes que nous ajoutons ainsi, et qui existent certainement, sont cependant négligeables : en effet, ils donneraient un rayonnement diffusé en $\frac{1}{\lambda^4}$, tandis que les termes habituels donnent une loi $\frac{1}{\lambda^4}$; or les études expérimentales d'Abbot et Fowle sur le bleu du ciel conduisent de façon absolue à la loi en $\frac{1}{\lambda^4}$, donc les coefficients β_{iK} sont négligeables au moins pour les molécules d'oxygène et d'azote, et cette propriété s'étend nécessairement à tous les corps transparents.

Revenons donc aux formules (1). Adopter la molécule de M. Langevin consiste à faire sur les α l'hypothèse *restrictive* suivante : il existe un système d'axes particuliers lié à la molécule, tel que l'on ait identiquement dans le temps :

$$\alpha_{xx} = a \quad \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = b \quad \alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \dots = \alpha_{zx} = 0$$

Dès lors, pour un système d'axes quelconque, α_{iK} est une combinaison de a , b et de deux angles d'orientation. *Nous ne ferons pas cette hypothèse restrictive*, et nous développerons donc une théorie plus complète. Cependant il nous faut exprimer l'isotropie du corps diffusant et exclure les possi-

(1) $[\mathbf{VH}]$, produit vectoriel du champ $\mathbf{H}$ et de la vitesse $\mathbf{V}$.

bilités de polarisation rotatoire ⁽¹⁾, biréfringence naturelles, etc..., ce qui exige :

$$(3) \quad \overline{\alpha_{iK}} = 0 \quad \text{pour } i \neq K \quad \overline{\alpha_{KK}} = C^{\text{te}} \quad \text{pour } K = x, y, z$$

les moyennes étant prises dans toutes les directions et dans le temps. Les α_{iK} envisagés ici sont fonction à la fois de paramètres définissant l'état de la molécule, parmi lesquels le temps, et de paramètres d'orientation. Nous verrons dans le cours du calcul quels sont les véritables paramètres, combinaison de valeurs moyennes des α_{iK} et de leurs carrés, qui interviennent dans la théorie.

2. Les formules du dipôle de Hertz. — Si le champ agissant X, Y, Z a le caractère électro-magnétique, vibrant avec la pulsation ω , — et c'est le cas de l'onde lumineuse incidente, supposée monochromatique — la particule prend le moment électrique $\vec{p}$ donné par les formules (1). Ce moment électrique est lui aussi oscillant et, comme tel, engendre un champ électromagnétique qui se propage et envoie en un point P situé à la distance r de la particule, dans la direction $\vec{r}$, un certain vecteur électrique dont la valeur peut se déduire de $\vec{p}$ au moyen des équations de Maxwell. C'est au fond le problème du rayonnement du dipôle, résolu par les formules de Hertz. A petite distance de la particule, ces formules se simplifient pour se réduire au champ électrostatique ordinaire d'un dipôle. La distance augmentant, le caractère de propagation imposé par la présence du déplacement électrique dans les équations de Maxwell se fait davantage sentir, et le champ électrostatique en $\frac{1}{r^3}$ finit par devenir tout à fait négligeable

(¹) L'étude de la diffusion par les corps actifs a donné lieu à des travaux de Gans (94) et de M. de Mallemann (83 et suivants); seul ce dernier se place au point de vue moléculaire.

devant le champ électromagnétique en $\frac{1}{r}$, dont les composantes électriques E et magnétiques H sont données en unités d'Heaviside-Lorentz, par les formules :

$$(4) \quad \begin{cases} \vec{E} = -\frac{\omega^2}{4\pi c^2} \frac{1}{r^3} [\vec{r} [\vec{r} \vec{p}]] \\ \vec{H} = \frac{\omega^2}{4\pi c^2} \frac{1}{r^2} [\vec{r} \vec{p}] \end{cases}$$

c'est la vitesse de la lumière dans le vide.

$[AB]$ est le produit vectoriel des deux vecteurs A et B .

(AB) sera un peu plus loin leur produit scalaire.

L'approximation (4) est valable pour la lumière diffusée au loin. Pour les calculs concernant le champ intermoléculaire (cf. plus loin, § 16) c'est au contraire l'approximation électrostatique qui conviendra. Enfin les formules (4) contiennent implicitement des potentiels retardés, en ce sens que pour obtenir le champ E au temps t , il faut considérer le moment p au temps $t - \frac{r}{c}$ pour tenir compte du temps mis par la lumière à se propager sur la distance r .

Analysons maintenant l'onde diffusée donnée par les formules (4), observée en P , dans la direction $\vec{r}$. Soit donc $\vec{q}$ un vecteur unité issu de P et perpendiculaire à $\vec{r}$, en sorte que

$$(5) \quad (\vec{r} \vec{q}) = 0$$

Le plan des vecteurs $\vec{q}$ satisfaisant à (5) est le lieu où se trouve nécessairement le vecteur $\vec{E}$ de (4). Soit un Nicol dirigé suivant $\vec{q}$, le vecteur électrique de l'onde qu'il laissera passer sera :

$$(6) \quad \begin{cases} \vec{E} = (\vec{E} \vec{q}) = -\frac{\omega^2}{4\pi c^2 r^3} (\vec{q} [\vec{r} [\vec{r} \vec{p}]]) \\ = -\frac{\omega^2}{4\pi c^2} \frac{1}{r^3} ([\vec{r} \vec{p}] [\vec{q} \vec{r}]) \\ = \frac{\omega^2}{4\pi c^2 r} \left(\frac{\vec{p} \vec{q}}{r} \right) = \frac{\pi}{\lambda^2 r} (\vec{p} \vec{q}) \end{cases}$$

λ étant la longueur d'onde dans le vide. Cette dernière formule est obtenue en unités rationnelles d'Heaviside. Nous préférons maintenant multiplier par 4π pour passer aux unités ordinaires, ce qui nous permettra d'utiliser le langage classique dans un grand nombre de circonstances. Nous aurons alors :

$$(7) \quad E_q = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \begin{pmatrix} \vec{p} & \vec{q} \end{pmatrix}$$

TEL EST LE SEUL EMPRUNT QUE NOUS FAISONS A LA THÉORIE DE MAXWELL. — Tout le reste de la théorie que nous allons développer ne fait appel qu'à des généralités très simples et élémentaires de la théorie des ondes : les difficultés que nous rencontrerons sont en effet de nature *statistique* exclusivement. Il nous serait en outre facile de développer la théorie au moyen du calcul vectoriel et du calcul tensoriel, mais loin de chercher à le faire, nous l'éviterons au contraire absolument, car ces calculs qui fournissent des méthodes de démonstration sûres et élégantes à la fois risqueraient de masquer précisément les difficultés sur lesquelles nous voulons insister, et dont plusieurs n'ont pas été aperçues jusqu'ici de ce fait.

3. **Ebauche du calcul de la lumière diffusée.** — Chaque molécule du corps rayonne donc une onde dont le champ électrique est donné par la formule (7). Pour simplifier un peu les calculs, convenons d'observer seulement la lumière diffusée suivant oy (fig. 1), la généralisation est ensuite immédiate. Si nous considérons la molécule M, de coordonnées x, y, z , il est visible que le champ qu'elle envoie en tout point éloigné sur oy a dans sa vibration un retard de $(x + y)$ sur celle envoyée par O : en effet le champ venant exciter M a un retard de x sur le champ en O et le champ renvoyé par M a à parcourir le chemin supplémentaire y . Nous admettons ici que les champs complexes (champ extérieur, champ de polarisa-

tion, champ intermoléculaire) qui agissent en M sont rigoureusement en concordance de phase : ceci n'est pas tout à fait exact, mais on peut se rendre compte que pratiquement il ne s'ensuit pas de différence sensible dans le résultat.

Si donc le champ renvoyé par la molécule O est en $\sin \omega t$, celui renvoyé par la molécule M sera en $\sin \left[\omega t - \frac{2\pi(x+y)}{\lambda} \right]$. Nous allons alors mettre en évidence ce facteur en posant :

$$(8) \quad X = X_0 \sin \left[\omega t - \frac{2\pi(x+y)}{\lambda} \right] \quad Y = \dots \quad Z = \dots$$

cela revient à attribuer tout le retard $(x+y)$ au champ agissant, ou encore à employer les formules du dipôle de Hertz avec potentiel retardé. D'autre part, à grande distance du volume diffusant, la distance r au point d'observation peut être considérée comme constante. D'où l'expression du champ électrique résultant diffusé :

$$(9) \quad \mathbf{e}_q = \sum \mathbf{E}_q = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \sum (\vec{p}_0 \vec{q}) \sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x+y}{\lambda} \right],$$

p_0 étant le vecteur que l'on obtient en remplaçant dans $\vec{p}$, X, Y, Z par X_0 , Y_0 , Z_0 , et la somme Σ étant étendue à toutes les molécules ou particules du volume diffusant.

L'intensité diffusée moyenne I s'obtient en élevant au carré $\Sigma \mathbf{e}_q$, en prenant la valeur moyenne dans le temps, et en multipliant par r^2 :

$$(10) \quad I = r^2 \overline{(\Sigma \mathbf{e}_q)^2} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \left\{ \overline{\sum (\vec{p}_0 \vec{q}) \sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x+y}{\lambda} \right]} \right\}^2$$

Tout le problème de la théorie moléculaire de la diffusion de la lumière consiste à expliciter la formule (10).

$(\vec{p}_0 \vec{q})$ a l'expression suivante, a , b , c étant les cosinus directeurs de q :

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} (\vec{p}_0 \vec{q}) &= X_0 [a\alpha_{xx} + b\alpha_{yx} + c\alpha_{zx}] \\ &+ Y_0 [a\alpha_{xy} + b\alpha_{yy} + c\alpha_{yz}] \\ &+ Z_0 [a\alpha_{zx} + b\alpha_{xy} + c\alpha_{zz}] \end{aligned} \right.$$

Il existe une relation entre la valeur moyenne $\overline{\alpha_{xx}} = \overline{\alpha_{yy}}$ $= \overline{\alpha_{zz}}$ et l'indice de réfraction n de la substance. En effet, soit ν le nombre de molécules par unité de volume, soit E le champ extérieur. Nous désignerons par ε le carré de n toutes les fois qu'il n'y aura pas confusion à craindre avec la constante diélectrique. Le champ moyen agissant est :

$$E \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) = E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right),$$

en tenant compte du champ de polarisation. La polarisation de l'unité de volume est d'une part :

$$(12) \quad \nu \overline{\alpha_{xx}} E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)$$

comme étant le moment électrique de l'unité de volume. Elle est d'autre part d'après Maxwell :

$$(13) \quad \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E.$$

Egalant ces deux expressions, nous avons :

$$(14) \quad \overline{\alpha_{xx}} = \frac{3}{4\pi\nu} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right).$$

Considérons alors la formule (10) : les α_{ik} varient, d'une molécule à l'autre, ainsi que X_0 , Y_0 , Z_0 et $(x + y)$. Supposons cependant les α_{ik} et X_0 , Y_0 , Z_0 constants, nous ne pouvons supprimer les variations de $x + y$, mais supposons les molécules régulièrement ordonnées : dans ces conditions, la somme Σ est nulle, car il sera toujours possible d'associer les molécules par groupes de deux envoyant au point d'observation des vibrations opposées, selon une remarque de H. A.

Lorentz (1910). Il n'y aurait donc pas diffusion. La diffusion va alors dépendre des *fluctuations* des grandeurs que nous avons supposées constantes :

Fluctuations des α_{ik} se décomposant en $\left\{ \begin{array}{l} \text{fluctuations en moment électrique,} \\ \text{fluctuations en orientation de molécules} \\ \text{anisotropes.} \end{array} \right.$

Fluctuations de X_0, Y_0, Z_0 , se réduisant aux fluctuations du champ intermoléculaire.

Fluctuations dans l'arrangement des molécules, consistant principalement en fluctuations en densité.

Fluctuations dans la nature des molécules d'un petit volume, pour les mélanges, etc...

En première approximation, ces fluctuations se font indépendamment les unes des autres, il en résulte que le second membre de (10) va se composer d'une *somme* de termes, chacun relatif à une cause particulière de diffusion consistant en la fluctuation d'un des paramètres énumérés. Pour étudier le terme dû à la fluctuation d'un paramètre déterminé, on pourra considérer les autres comme constants, ce qui est une simplification précieuse.

Le terme dépendant des fluctuations en densité a été aperçu par Smoluchowski et calculé par Einstein, qui y a joint celui dépendant des fluctuations en concentration.

L'introduction des molécules anisotropes est due à Lord Rayleigh ; dans la théorie des fluctuations, les termes correspondants ont été calculés par Raman, Ramanathan, Gans.

Les autres fluctuations n'ont pas été envisagées jusqu'ici. Cependant, Gans a fait intervenir le champ intermoléculaire, mais d'une façon peu exacte.

Nous allons essayer de donner le calcul complet des différents termes en nous maintenant dans les hypothèses faites.

4. Diffusion provenant des fluctuations dans l'arrangement des molécules. — Qu'il s'agisse d'un cristal, d'un liquide ou d'un gaz, ces fluctuations proviennent de l'agitation thermique ; on peut *a priori* les classer en deux catégories : celles qui viennent modifier la distance moyenne de deux molécules voisines sans modifier celles d'à-côté ; ce sont plutôt des fluctuations des molécules autour de positions plus ou moins moyennes dans la structure. Il y a, en outre, des fluctuations à grande amplitude qui modifient le nombre des molécules dans un élément dv : ce sont les fluctuations en densité proprement dites. Etudions sommairement les premières, nous verrons qu'elles sont négligeables.

Soient, dans (10), δx , δy les déplacements des molécules autour d'une certaine position de structure donnant par hypothèse une diffusion nulle. On a :

$$(15) \quad \sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x + \delta x + y + \delta y}{\lambda} \right] = \sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x + y}{\lambda} \right] - 2\pi \frac{\delta x + \delta y}{\lambda} \cos \left[\omega t - 2\pi \frac{x + y}{\lambda} \right]$$

en négligeant les puissances de δx et δy supérieures à 1.

Par hypothèse :

$$(16) \quad \Sigma \sin \left[\omega t - 2\pi \left(\frac{x + y}{\lambda} \right) \right] = 0.$$

Donc :

$$(17) \quad \left\{ \Sigma (p_0 q) \sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x + y + \delta x + \delta y}{\lambda} \right] \right\}^2 = v \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (p_0 q)^2 (\delta x + \delta y)^2 \cos^2 \left[\omega t - 2\pi \left(\frac{x + y}{\lambda} \right) \right].$$

La valeur moyenne du $\cos^2$ du second nombre est $\frac{1}{2}$, mais d'autre part $\frac{1}{2} (p_0 q)^2$ est égal à $\overline{(pq)^2}$. En (17), on a étendu la somme Σ aux v molécules de l'unité de volume.

Soit E le champ extérieur, $E_g \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)$ le champ agissant

moyen (champ extérieur + champ de polarisation) projeté sur la direction q . On a (pour ce calcul, α_{xx} est supposé constant).

$$(18) \quad \overline{(pq)^2} = \alpha_{xx}^2 E_q^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2$$

ou, d'après (14)

$$(19) \quad \overline{(pq)^2} = \frac{(\varepsilon - 1)^2}{16\pi^2 v^2} \overline{E_q^2}.$$

Or, $\overline{E_q^2}$ n'est autre que l'éclairement Γ incident, multiplié par $\cos^2 \theta$, θ étant l'angle de E et de q , d'où finalement combinant (10), (17), (19) :

$$(20) \quad i = \frac{4\pi^2}{\lambda^6} (\overline{\delta x^2} + \overline{\delta y^2}) \frac{(\varepsilon - 1)^2}{v} \Gamma \cos^2 \theta.$$

Or δx est de l'ordre de $5 \text{ \AA}$ au grand maximum, pour un liquide, un cristal ou un solide amorphe. Le calcul montre que cette diffusion, pour la lumière visible, est tout à fait minime et négligeable, elle peut valoir au plus le 60^e de celle provenant des fluctuations en orientation par exemple, dans les cas où cette dernière est le plus faible. On remarquera son caractère curieux en $\frac{1}{\lambda^6}$ (1). Dans les cas où λ diminue,

l'expression (20) peut devenir importante, mais les approximations faites en (15) cessent en même temps d'être valables.

Seules les fluctuations en densité sont donc à considérer.

(1) Cette diffusion pourrait être importante pour les solides; à angle droit du faisceau incident, elle vibre verticalement. La composante horizontale, due à d'autres causes, est en $\frac{1}{\lambda^4}$: elle est moins bleue, ceci pourrait dans une certaine mesure expliquer les observations de RAMAN [*Journ. Opt. Soc.*, 1927], d'après lesquelles les deux composantes du faisceau n'ont pas la même couleur. La fluorescence intervient sans doute aussi.

5. Diffusion provenant des fluctuations en densité. — Supposons qu'on puisse trouver un volume δv assez petit pour que toutes les molécules qui y sont vibrent en concordance de phase, $\frac{x+y}{\lambda} = \text{cte}$ pour ces molécules (cf. formule 10) et contenant cependant un nombre de molécules suffisamment grand pour qu'on puisse appliquer des formules de thermodynamique ou de mécanique statistique. Supposons, en outre, pour avoir uniquement la diffusion provenant des fluctuations en densité, que toutes les molécules de δv aient un moment électrique uniforme et soient bien excitées par le même champ.

Soit δv le nombre de molécules présentes à un instant donné dans δv , on a :

$$(21) \quad \delta v = v\delta v + \Delta\delta v,$$

$\Delta\delta v$ est la fluctuation.

Comme dans le § 4 et pour les mêmes raisons, attribuons à toutes les molécules le moment moyen :

$$\left(\vec{p} \vec{q}\right) = \alpha_{xx} E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right) \cos \theta.$$

Dès lors la somme qui figure en (10) va pouvoir s'étendre d'abord à toutes les molécules de δv , ce qui fournira un certain résultat qu'on sommerà pour tous les éléments de volume tels que δv .

Etendue aux molécules de δv , elle vaut :

$$(v\delta v + \Delta\delta v) \alpha_{xx} E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right) \cos \theta$$

(Ne pas oublier, en effet, que le facteur $\sin \left[\omega t - 2\pi \left(\frac{x+y}{\lambda} \right) \right]$ est compté dans E).

Etendue à tous les éléments tels que δv , elle donne :

$$(22) \quad \sum_i v\delta v_i \alpha_{xx} E_i \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right) \cos \theta + \sum_i \Delta_i \delta v \alpha_{xx} E_i \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right) \cos \theta,$$

$i = 1, 2, 3 \dots$. L'indice i en E_i rappelle que E varie d'un élément δv à l'autre.

La première somme est *nulle*, selon une remarque déjà faite § 3, comme correspondant à un arrangement régulier des molécules. La seconde se compose de termes en première approximation indépendants et variant au hasard, en sorte que son carré moyen sera simplement la moyenne de la somme des carrés de ses termes, soit :

$$\alpha_{xx}^2 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \cos^2 \theta (\overline{\Delta \delta v})^2.$$

Quand on suppose l'indépendance des fluctuations en densité des petits éléments de volume voisins, on aboutit pour $\overline{(\Delta \delta v)^2}$ à la formule classique Smoluchowski-Einstein :

$$(23) \quad \overline{(\Delta \delta v)^2} = \frac{RT\beta}{N} v^2 \delta v,$$

R constante des gaz parfaits, T température absolue, β coefficient de compressibilité à T constante, N nombre d'Avogadro.

Quand on tient compte d'une interaction possible d'un petit élément sur le voisin, la formule (23) est insuffisante, et il faut lui faire subir la correction d'Ornstein-Zernicke (cf. (110)), mais elle n'intervient vraiment qu'autour du point critique. Excluons ce cas ⁽¹⁾. Dès lors on a :

$$i = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} v^2 \alpha_{xx}^2 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \cos^2 \theta \frac{RT\beta}{N} \Sigma \delta v.$$

Utilisant la valeur (14) de α_{xx} , il vient :

$$(24) \quad i = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{RT\beta}{N} (\varepsilon - 1)^2 \Gamma \cos^2 \theta$$

pour l'unité de volume, Γ étant l'éclairement incident E^2 . Cette formule suppose la lumière incidente polarisée. En

(1) Voir cependant plus loin, Chapitre II, § 3.

lumière naturelle, il faut prendre comme on le voit aisément :

$$i = \frac{f\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) + f(\theta = \theta)}{2},$$

soit :

$$(25) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta}{N} (\varepsilon - 1)^2 \Gamma \cos^2 \theta$$

pour la lumière diffusée suivant oy et analysée dans la direction faisant l'angle θ avec oz .

CHAPITRE II

Retour sur la théorie d'Einstein.

1. Critique de la théorie d'Einstein. — Dans son mémoire de 1910, Einstein a donné, au lieu de notre formule (25), une formule :

$$(26) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta}{N} (\epsilon - 1)^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \Gamma \cos^2 \theta$$

qui diffère de la nôtre par l'introduction du facteur $\left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2$. Cherchons à nous en expliquer la provenance :

Einstein montre que l'intensité diffusée est proportionnelle au carré moyen des fluctuations de la constante diélectrique optique ϵ . D'autre part, il sait évaluer le carré moyen des fluctuations en densité δ . Comment relier la première grandeur à la seconde ? Nous avons entre ϵ et δ la relation de Lorentz :

$$(27) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\delta} = \frac{A}{3}.$$

A étant une constante. Il semble permis de différentier et d'écrire :

$$\frac{3}{(\epsilon + 2)^2} \Delta\epsilon = \frac{A}{3} \Delta\delta$$

ou, éliminant A,

$$(28) \quad \overline{(\Delta\epsilon)^2} = (\epsilon - 1)^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \overline{(\Delta\delta)^2},$$

ce que fait Einstein.

Or cette façon d'opérer, qui est presque nécessaire dans la théorie d'Einstein, parce qu'il lui faut supposer une relation entre l'indice et la densité, devient une erreur presque grossière dans la théorie moléculaire. Revenons en effet à la formule (14) et récrivons-la sous la forme (4) :

$$(29) \quad dv \left(\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \right) = \overline{\alpha_{xx}} \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) dv$$

$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} dv$ est le moment électrique du volume dv pour un champ unité : ε est la constante diélectrique optique de ce petit élément. Dans le second membre, $\overline{\alpha_{xx}} dv$ représenterait aussi le moment électrique du volume dv , si le champ de polarisation n'existait pas. Quand on calcule ce dernier champ en transformant une certaine intégrale triple en intégrale étendue à la surface d'une sphère *lointaine*, on fait apparaître la valeur $\frac{\varepsilon - 1}{3}$, mais ε y représente cette fois la constante diélectrique *moyenne*, d'un volume formé par un *grand nombre* de molécules et *ne fluctuant pas* par nature même, le calcul permettant d'étendre l'intégration à un volume *toujours plus grand*.

Si donc ε_0 est la valeur moyenne de ε , si νdv est la valeur moyenne de dv , la formule (29) doit s'écrire :

$$dv \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \right) = \overline{\alpha_{xx}} \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) (\nu dv + \Delta dv),$$

c'est-à-dire :

$$\Delta\varepsilon = 4\pi\overline{\alpha_{xx}} \frac{\varepsilon + 2}{3} \frac{\Delta dv}{\nu dv} = 4\pi\nu\overline{\alpha_{xx}} \frac{\varepsilon + 2}{3} \Delta\delta,$$

d'où, éliminant $\overline{\alpha_{xx}}$ à l'aide de (14) ou (29) :

$$(30) \quad (\Delta\varepsilon)^2 = (\varepsilon - 1)^2 (\Delta\delta)^2$$

(1) Nous désignons ici par dv le nombre de molécules que contient l'élément dv , nombre en moyenne égal à νdv .

ce qui conduit à supprimer le facteur $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ de la formule d'Einstein. Si l'on admet que la relation (14) a bien le sens que lui donne la théorie des électrons, il n'y a aucun doute que c'est bien l'interprétation (30) qui s'impose. En d'autres termes, la relation (14) est une *égalité* liant l'indice à la densité dans l'état d'équilibre, mais ce n'est pas une relation identique les liant encore dans les écarts à l'état d'équilibre et qu'on puisse différencier sans précaution.

La présence du facteur $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ dans la formule donnant l'intensité diffusée va donc être la caractéristique des théories phénoménologistes, non moléculaires, où l'analyse des fluctuations est faite au moyen des paramètres macroscopiques fixant l'état physique du corps. L'absence de ce facteur, au contraire, va être caractéristique des théories véritablement moléculaires : il est à la fois curieux et instructif de le constater chez les différents auteurs.

Les physiciens qui ont vraiment adopté le point de vue moléculaire ont été automatiquement préservés de l'erreur précédente par leur mode de calcul même. C'est le cas de R. Lundblad (art. 31) qui déclare même explicitement que le champ de polarisation doit être considéré comme constant. Il n'y a du reste pas grand mérite, vu qu'il traite uniquement le cas des gaz, pour lesquels $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ est identique à 1. C'est aussi le cas de M. Vessot-King (art. 63) qui, après avoir édifié une théorie complète pour les gaz, tente de la généraliser aux liquides. Il aboutit à une formule du type :

$$(31) \quad i = A(\varepsilon - 1)^2 + B(\varepsilon - 1)^2,$$

A dépendant des fluctuations en densité et B des fluctuations en anisotropie. Cependant Vessot-King commettait une erreur en utilisant au lieu de β le coefficient de compressibilité adiabatique, ce qui fait qu'à la suite d'une critique de Ramanathan (art. 65) sa théorie n'a guère été prise en con-

sidération. Si l'on généralisait, comme nous avons essayé de le faire (*Journal de Physique*, 1924) la théorie de P. Debye restreinte à la diffusion des rayons X (art. 34) on verrait que c'est aussi le cas de ce dernier auteur.

Par contre, tous ceux qui ont suivi la méthode d'Einstein ont automatiquement différencié la formule (14) ou (27) pour aboutir au facteur $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$. Il en est ainsi de R. Gans (art. 94) qui aboutit à une formule :

$$(32) \quad i = A(\varepsilon - 1)^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 + B(\varepsilon - 1)^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2.$$

et de M. L. Brillouin, qui développe une théorie générale, valable de la lumière visible aux rayons X, et dont nous avons du reste exposé le principe dans la bibliographie (art. 109). Dans le cas des rayons X, cet auteur remarque bien que les formules ne se raccordent pas à celles de Debye qu'il considère comme insuffisantes et en donne une des raisons, qui est que Debye ne tient compte du champ de polarisation ni dans la définition du moment électrique ni dans celle du champ agissant... Selon nous, Debye a parfaitement raison sur ce point, et nous ne voyons pas à son travail d'objections de principe, à part les simplifications qu'il a faites lui-même, dont nous avons tenté de nous affranchir en partie dans notre travail du *Journal de Physique*.

Le cas de Ramanathan est plus litigieux : cet auteur a donné une théorie *moléculaire* qui aboutit à la formule (art. 65) :

$$(33) \quad i = A(\varepsilon - 1)^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 + B(\varepsilon - 1)^2$$

mais il est facile de voir que les conceptions qui aboutissent au premier terme n'ont de moléculaire que le nom : en effet, Ramanathan différencie purement et simplement la formule (27). Se remplaçant au point de vue moléculaire dans

la seconde partie, il élimine évidemment du second terme le facteur $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$.

A ce sujet, M. de Mallemann (art. 85) a indiqué brièvement que le calcul conduisant à $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ lui semblait tenir compte de façon *incomplète* du champ intermoléculaire. A notre sens, les deux choses sont entièrement différentes et la question du champ intermoléculaire, est beaucoup plus complexe.

J'ai donné cette classification des diverses théories en 1925 (art. 66), en expliquant leurs différences, mais sans prendre parti pour l'une plutôt que pour l'autre. Je crois avoir ainsi contribué à remettre en honneur la théorie genre Vessot-King, formule (31), qui me paraît la plus voisine de la réalité. N'oublions pas cependant que toutes ces théories négligent le champ intermoléculaire, qui est pourtant d'une importance cruciale.

Si l'on introduit le rapport de dépolarisation ρ , la formule (31) s'écrit :

$$(31)' \quad i = A(\varepsilon - 1)^2 \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}$$

tandis que (32) et (33) s'écrivent :

$$(32)' \quad i = A(\varepsilon - 1)^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}.$$

Adoptant pour ρ (qui a des valeurs théoriques différentes dans les trois théories) les valeurs expérimentales, on peut comparer à l'expérience les formules (31') et (32') c'est le travail qu'a fait récemment Krishnan (art. 69). *Dans l'ensemble la formule (31') se vérifie incomparablement mieux que l'autre : l'expérience justifie le point de vue de la théorie électronique et condamne celui de la théorie phénoménologiste.* Nous reviendrons du reste sur ces comparaisons avec l'expérience, dont l'interprétation est délicate.

2. Sur les généralisations de la théorie d'Einstein. — Si l'on ne veut pas supposer entre l'indice et la densité une relation aussi particulière que (14), on peut utiliser la théorie d'Einstein sous la forme suivante :

$$(34) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT}{N} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} \right)^2$$

mais il ne faut pas perdre de vue que même sous cette forme la théorie n'est valable que si ε ne dépend que de δ , parce que Einstein a posé au début de son mémoire :

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \Delta \delta.$$

Il est cependant facile de développer une théorie qui ne suppose rien sur les relations de ε et de δ : c'est là l'avantage et le seul intérêt des théories phénoménologistes. Il suffit de se donner les variations de ε , par exemple par les quotients $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$ qu'on suppose connus expérimentalement.

On part simplement de la formule (1) :

$$(35) \quad \Delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} \right)_T \Delta \delta + \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \frac{\partial p}{\partial T} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \right\} \Delta T.$$

On a à évaluer $\overline{\Delta \varepsilon^2}$, d'où $\overline{\Delta \delta^2}$ et $\overline{\Delta T^2}$; la mécanique statistique en fournit le moyen. Finalement on trouve qu'il faut multiplier la formule d'Einstein par le facteur :

$$(36) \quad 1 + \alpha^2 \varphi^2 \frac{T}{J C_v \delta \beta}$$

α coefficient de dilatation, J équivalent mécanique, C_v chaleur spécifique à volume constant, d'autre part on a :

$$(37) \quad \varphi = \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p}{\frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}}.$$

(1) *C. R.*, 29 août 1927.

La correction est peu importante, mais tout de même nécessaire, et elle limite évidemment la portée des vérifications plus ou moins bonnes de la formule d'Einstein qui ont été fournies. On notera que $\varphi = 0$ exprime simplement que ε ne dépend que de la seule variable δ .

3. Analyse de l'hypothèse fondamentale du § 5, chapitre I. — Dans le chapitre I, § 5, afin de pouvoir réduire l'étude des fluctuations de l'arrangement des molécules à celle des fluctuations en densité, nous avons supposé qu'on puisse trouver un volume δv contenant un grand nombre de molécules, et où cependant les molécules vibrent en concordance de phase : Pour cela, il faut que $2\pi \left(\frac{x+y}{\lambda} \right)$ ne varie pas sensiblement quand on passe d'une molécule à une autre, x et y étant les coordonnées d'une molécule. Posons par exemple que $2\pi \left(\frac{x+y}{\lambda} \right)$ ne doit pas varier de plus de $\frac{\pi}{2 \times 100}$ à l'intérieur de δv , pour que les variations de la phase ne réagissent pas trop sur la valeur de

$$\Sigma (p_0 q) \sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x+y}{\lambda} \right]$$

étendue aux molécules de l'élément.

On voit que $x + y$ devra varier au plus de $\frac{\lambda}{400}$ dans l'élément δv : la dimension de δv normale au plan $x + y = \text{cte}$ sera donc au plus de $\frac{\lambda}{400\sqrt{2}}$, soit de l'ordre de 6 à 7 Å pour un λ appartenant à la lumière visible.

Le volume δv n'a donc nullement une forme arbitraire. Il se composera (fig. (3)) d'un certain nombre de tranches *très étroites* de quelques Å d'épaisseur, distantes de $\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$ (pour envoyer suivant oy de la lumière diffusée vibrant en concordance de phase). Les dimensions suivant les autres directions sont arbitraires.

Or il me semble impossible que pour un volume *petit* les fluctuations en densité soient données par la même loi que pour un volume *grand*. cf. formule (23), et notamment qu'elles soient proportionnelles au coefficient de compres-

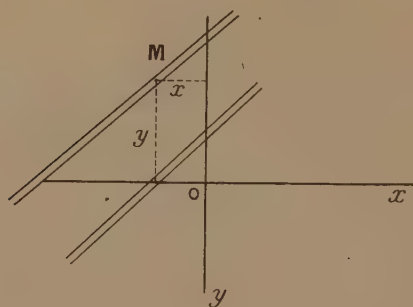


Fig. 3.

bilité isothermique β . Montrons-le sur un exemple : considérons un gaz de Van der Waals, molécules sphériques rigides élastiques douées d'une loi de force constante, agissant dans un très grand rayon d'action. Son équation d'état, développée en série, sera :

$$P = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{v} + \dots \right]$$

d'où l'on tire :

$$\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{v}{RT} \left[1 - 2 \frac{b - \frac{a}{RT}}{v} + \dots \right].$$

Considérons un élément de volume δv *petit* devant la sphère d'action des forces intermoléculaires, dans δv il y a des fluctuations considérables dues au mouvement des molécules, on conçoit qu'elles dépendent de termes en $\frac{b}{v}$. Mais par contre dans une sphère d'action moléculaire, supposée très grande, les fluctuations du nombre des molécules sont *insignifiantes*, les variations de forces résultantes qui pour-

raient agir sur les molécules de δv sont elles-mêmes insignifiantes, et on ne conçoit pas que les fluctuations en densité dans δv puissent dépendre de α , ce qui est contradictoire avec la valeur de β donnée plus haut. Pour un volume *grand*, il n'en est évidemment plus de même.

Il nous faut donc approfondir la théorie des fluctuations en densité dans un volume étroit. Les mémoires d'Ornstein et Zernike nous fournissent le moyen d'ébaucher cette étude (art. 110 et seq.).

Soit un élément de volume Δv grand devant les dimensions moléculaires. Divisons-le en n éléments dv_1, dv_2 , etc..., petits devant les dimensions moléculaires ; soit $\Delta\rho$ la fluctuation en densité dans le grand volume, $\Delta\rho_i$ la fluctuation dans le volume dv_i . Posons que dans nos petits volumes on a :

$$\overline{\Delta\rho^2} dv = a,$$

a étant une certaine constante. Dans Δv on aura :

$$\Delta\rho = \Delta_1\rho \frac{dv_1}{\Delta v} + \Delta_2\rho \frac{dv_2}{\Delta v} + \dots$$

soit :

$$\overline{\Delta\rho^2} = \frac{\sum \overline{\Delta\rho_i^2} dv_i^2 + \sum \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k} dv_i dv_k}{(\Delta v)^2}.$$

Or $\overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k}$ n'est nul que si les éléments i et k situés à la distance r sont suffisamment éloignés. En général il faut poser :

$$\overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k} = ag(r)$$

d'où :

$$\overline{\Delta\rho^2} = \frac{a \sum dv_i + \int \int ag(r) dv_i dv_k}{(\Delta v)^2}.$$

Or $\sum dv_i = \Delta v$, d'où :

$$\overline{\Delta\rho^2} \Delta v = a + \frac{\int \int ag(r) dv_i dv_k}{\Delta v}.$$

Introduisons maintenant les forces intermoléculaires, en supposant que la présence d'une masse dm à l'origine o crée en x, y, z , un excès de densité moyen :

$$\sigma = f(xyz)dm$$

Ornstein et Zernike montrent alors que l'on a :

$$g(r) = \frac{A}{r} e^{-Kr}$$

en posant :

$$A = \frac{3F}{2\pi\epsilon^2}, K^2 = \frac{6(1-F)}{\epsilon^2}, F = \int f dv, \epsilon^2 = \int r^2 f dv.$$

Ceci nous permet de calculer $\overline{\Delta\rho^2}\Delta v$.

Prenons pour Δv un volume infiniment étroit, on trouve

$$\int \int a g(r) dv_i dv_k = 0.$$

Prenons pour Δv un volume grand devant le rayon d'action des forces intermoléculaires ; l'intégrale double

$$\int \int a g(r) dv_i dv_k$$

est égale à :

$$\int_{(\Delta v)} \int_{(\Delta v)} a \frac{A}{r} e^{-Kr} (4\pi r^2 dr) dv = \frac{4\pi a A}{K^2} \Delta v$$

d'où, tenant compte des valeurs de A et K^2 ,

$$\overline{\Delta\rho^2} \Delta v = a \left(1 + \frac{F}{1-F} \right) = \left(\frac{a}{1-F} \right).$$

On a donc, dans un volume étroit tel que celui de la figure 3 :

$$\overline{\Delta\rho^2} \Delta v = a$$

dans un volume large :

$$\overline{\Delta\rho^2} \Delta v = \frac{a}{1-F}.$$

Or on sait que $\overline{\Delta\rho^2\Delta v}$ est proportionnel au coefficient de compressibilité β ; si nous convenons de remplacer dans la formule d'Einstein β par un certain coefficient β' , on aura :

$$(24)' \quad \frac{\beta'}{\beta} = \frac{a}{\frac{a}{1-F}} = 1 - F.$$

Nous aurons ainsi, en lumière naturelle,

$$(25)' \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta'}{N} (\epsilon - 1)^2 \Gamma \cos^2 \theta.$$

4. Calcul de F dans le cas des gaz peu comprimés. — Evaluons la fonction f : si en un point où la densité est ρ_0 on fait agir une force de potentiel χ , la densité devient, d'après un théorème statistique de Boltzmann :

$$\rho = \rho_0 e^{\chi \frac{N}{RT}}$$

d'où :

$$\sigma = \rho - \rho_0 = \rho_0 \frac{\chi^N}{RT}$$

en supposant χ petit et en développant. La masse dm représente un nombre de molécules $\frac{N}{M} dm$, M étant la masse moléculaire. Supposons grossièrement que chaque molécule exerce une force constante φ dans un rayon variant de σ à $\alpha\sigma$, α étant un nombre plus grand que 1. On aura :

$$\chi = \varphi(\alpha\sigma - r) \frac{N}{M} dm$$

à la distance r de la masse dm . Comparant au calcul précédent, on voit que l'on a :

$$f(x, y, z) = \rho_0 \frac{N^2}{MRT} \varphi(\alpha\sigma - r).$$

On calcule aisément $F = \int f dv$ et on a :

$$F = \frac{cT_c}{T} \frac{3}{2} \frac{b}{v} \left[\frac{\alpha^3 + \alpha^2 + \alpha}{3} - 1 \right]$$

en posant :

T_c = température critique ;

b = covolume $= \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$;

$c = N\varphi(\alpha - 1)\sigma$.

Il est possible d'évaluer b , c et α : nous avons, en effet, avec le même modèle moléculaire développé la théorie de l'équation d'état des gaz ⁽¹⁾. Rappelons la formule trouvée, en la développant en série et en ne conservant que les termes en $\frac{b}{v}$:

$$PV = RT \left[1 + \frac{b}{v} e^{\frac{cT_c}{T}} - \lambda \left(e^{\frac{cT_c}{T}} - 1 \right) \frac{b}{v} + \dots \right]$$

λ désignant la combinaison :

$$\frac{\alpha^3 + \alpha^2 + \alpha + 1}{4}.$$

Introduisant la notation λ , on voit que F peut s'écrire :

$$F = 2 \frac{cT_c}{T} (\lambda - 1) \frac{b}{v},$$

d'où, pour les gaz peu comprimés :

$$\frac{\beta'}{\beta} = 1 - 2(\lambda - 1) \frac{cT_c}{F} \frac{b}{v},$$

Notre équation d'état ainsi limitée à ses premiers termes en $\frac{b}{v}$ peut servir à représenter les phénomènes qui ne dépendent que des termes en $\frac{b}{v}$, par exemple, la variation avec la température de la pente des isothermes d'Amagat (courbes $PV = f(P)$). On trouve qu'elle la représente à 20/0

⁽¹⁾ *Annales de Physique*, juillet août 1927.

près sur toute l'échelle de température étudiée, ce qui est remarquable. Nous avons donc par ce procédé des valeurs très sûres de λ et de c , en identifiant la formule donnant PV aux résultats expérimentaux. Tout à fait d'accord avec d'anciens résultats de M. Leduc nous trouvons $c = 1,38$ pour tous les corps normaux. λ varie par contre un peu. On a $\lambda = 2,31$ pour l'argon, $\lambda = 2,60$ pour un grand nombre de corps.

On aurait donc :

$$\frac{\beta'}{\beta} = 1 - 4,42 \frac{T_c}{T} \frac{b}{v}.$$

Pour les liquides, il est impossible de faire les calculs. Il est toutefois certain que la grande condensation de la matière fait à peu près disparaître l'influence des forces intermoléculaires et que, par suite, $\frac{\beta'}{\beta}$ va être à peine inférieur à 1.

CHAPITRE III

Diffusion par les gaz parfaits.

1. Diffusion provenant des fluctuations en moment électrique des molécules. — Chaque terme de la somme qui figure en (10) se compose de deux facteurs $(p_0 q)$ et $\sin \left[\omega t - 2\pi \frac{x+y}{\lambda} \right]$: nous avons vu l'influence du second sur la diffusion de la lumière. Reste donc à étudier celle du premier. Pour cela nous supposons une fois pour toutes, sauf avis contraire, que la lumière incidente est polarisée suivant oz . Soit E le champ électrique de l'onde incidente, le champ agissant sur une molécule A se compose comme l'on sait :

1) Du champ extérieur E ;

2) Du champ de polarisation $E \left(\frac{\varepsilon - 1}{3} \right)$, résultant des polarisations de toutes les molécules extérieures à une certaine sphère de centre A et de rayon arbitraire;

3) Du champ dit « intermoléculaire », résultante des champs envoyés en A par les doublets excités dans les molécules intérieures à la sphère précédente. Ce champ est nul en moyenne, soient à un instant donné ξ , η , ζ , ses composantes.

On a alors dans la formule (1), en supprimant les indices o dans les formules telles que $(p_0 q)$:

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{ll} X = \xi & X = 0, \\ Y = \eta & Y = 0, \\ Z = E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) + \zeta & Z = E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right). \end{array} \right.$$

D'après (1), nous pouvons écrire la valeur de (p_0q) , ainsi :

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} (pq) &= ap_x + bp_y + cp_z \\ &= a[\alpha_{xx}X + \alpha_{xy}Y + \alpha_{xz}Z] \\ &\quad + b[\alpha_{yx}X + \alpha_{yy}Y + \alpha_{yz}Z] \\ &\quad + c[\alpha_{zx}X + \alpha_{zy}Y + \alpha_{zz}Z]. \end{aligned} \right.$$

Tenant compte des valeurs moyennes (3) et (38), il vient :

$$(40) \quad \overline{(pq)} = c\alpha_{zz}E\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right) = \frac{3c}{4\pi\nu}(\varepsilon - 1)E.$$

Posons :

$$(pq) = \overline{(pq)} + \Delta(pq),$$

il vient :

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta(pq) &= \xi[\alpha_{xx} + b\alpha_{xy} + c\alpha_{xz}] \\ &\quad + \eta[\alpha_{yx} + b\alpha_{yy} + c\alpha_{yz}] \\ &\quad + \zeta[\alpha_{zx} + b\alpha_{zy} + c\alpha_{zz}] \\ &\quad + E\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)[a\alpha_{xx} + b\alpha_{xy} + c(\alpha_{zz} - \overline{\alpha_{zz}})]. \end{aligned} \right.$$

Les trois premiers termes nous conduisent dans la formule (10) à la diffusion due aux fluctuations du champ intermoléculaire. Le quatrième terme donne une diffusion qui dépend des fluctuations en anisotropie et en orientation. Dans le cas des molécules de M. Langevin, l'anisotropie est constante, seule les fluctuations en orientation interviennent. Avec nos notations générales, cf. formule (1), ces deux sortes de fluctuations sont indiscernables, et nous les traiterons ensemble. Réservons pour plus tard la question du champ intermoléculaire et étudions spécialement le terme restant dans (41).

2. Diffusion provenant des fluctuations des α_{ik} (fluctuations en anisotropie et en orientation). — Considérons la somme (10)

et attachons-nous parmi les termes qu'elle contient à ceux du type :

$$(42) \quad E \left(\frac{\varepsilon + 2}{2} \right) \left[a\alpha_{xx} + b\alpha_{xy} + c(\alpha_{xz} - \overline{\alpha_{xz}}) \right]$$

où nous avons fait rentrer le facteur sinusoïdal dans E. Ces termes, si nous supposons d'abord l'indépendance absolue des diverses molécules entre elles en ce qui concerne l'orientation et l'anisotropie, varient indépendamment d'une molécule à l'autre et sont en moyenne nuls. La somme de leurs carrés vaut, pour les ν molécules de l'unité de volume :

$$(43) \quad \nu E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \left\{ a^2 \overline{\alpha_{xx}^2} + b^2 \overline{\alpha_{xy}^2} + c^2 \left[\overline{\alpha_{xz}^2} - (\overline{\alpha_{xz}})^2 \right] \right\}.$$

Nous allons maintenant introduire des grandeurs caractéristiques de l'anisotropie :

Posons :

$$(44) \quad \overline{\alpha_{xz}^2} = K(\overline{\alpha_{xz}})^2.$$

On observe que K est une grandeur nécessairement égale ou supérieure à 1.

Si en effet on pose : $\alpha_{xz} = \overline{\alpha_{xz}} + \varepsilon$, on voit que $\overline{\alpha_{xz}^2} = (\overline{\alpha_{xz}})^2 + \overline{\varepsilon^2}$ car la valeur moyenne de ε est nulle.

Posons ensuite, pour une raison qui apparaîtra par la suite :

$$(45) \quad \frac{\overline{\alpha_{xx}^2}}{\overline{\alpha_{xx}^2} + \overline{\alpha_{xz}^2}} = \rho_1,$$

d'où :

$$(46) \quad \overline{\alpha_{xx}^2} = \frac{\rho_1}{2 - \rho_1} \overline{\alpha_{xz}^2} = \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} (\overline{\alpha_{xz}})^2,$$

(43) peut donc s'écrire, en remarquant que $a^2 + b^2 = 1 - c^2$.

$$\nu (\overline{\alpha_{xz}})^2 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \left\{ (1 - c^2) \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} + c^2(K - 1) \right\},$$

ou, utilisant la valeur (14) de $\overline{\alpha_{xx}}$:

$$(47) \quad \frac{(\varepsilon - 1)^2}{16\pi^2\nu} E^2 \left[(1 - c^2) \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} + c^2(K - 1) \right],$$

d'où, portant dans (10), la valeur de l'intensité diffusée correspondante et remplaçant E^2 par Γ :

$$(48) \quad i = \frac{\pi^2}{\lambda^4\nu} (\varepsilon - 1)^2 \left[(1 - c^2) \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} + c^2(K - 1) \right] \Gamma.$$

En lumière incidente naturelle, il faut remplacer (48) par $\frac{i(c=0) + i(c=1)}{2}$, d'où :

$$(49) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4\nu} (\varepsilon - 1)^2 \left[(2 - c^2) \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} + c^2(K - 1) \right] \Gamma.$$

Rappelons que c est le cosinus de l'angle que fait avec oz la direction du nicol d'analyse de la lumière diffusée.

3. Lumière diffusée par les gaz parfaits. — Dans le cas des gaz parfaits, le champ intermoléculaire est absolument négligeable, et les deux formules (25) et (49) donnent la totalité de la lumière diffusée. On a en outre : $\beta = \frac{1}{P}$, et dans ce cas, β' est nécessairement égal à β . D'où l'intensité diffusée, en lumière incidente naturelle, la lumière diffusée étant analysée dans la direction c :

$$(50) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\nu} \Gamma \left[c^2 + (2 - c^2) \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} + c^2(K - 1) \right].$$

Si on veut avoir l'intensité *totale* diffusée, sans analyseur, il faut faire $c=0$, $c=1$ et ajouter :

$$(51) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\nu} \Gamma \cdot K \cdot \frac{2 + 2\rho_1}{2 - \rho_1}.$$

Si l'on veut avoir le rapport de dépolarisation, il faut faire $c=0$, $c=1$ et faire le quotient du premier résultat par le second, ce qui donne précisément :

$$(52) \quad \frac{i(c=0)}{i(c=1)} = \rho_1,$$

qui va donc être le rapport de dépolarisation du gaz parfait, d'où l'explication de la notation introduite en (45).

Dans notre théorie, on voit que l'anisotropie ne s'introduit plus par une seule constante ρ_1 , mais bien par deux, ρ_1 et K , dont la dernière est nécessairement égale ou supérieure à 1, seule la première, ρ_1 , est directement accessible à l'expérience. Si l'on développe les calculs dans l'hypothèse particulière des molécules de Langevin, on trouve une relation supplémentaire entre K et ρ_1 qui est :

$$(53) \quad K = \frac{6 - 3\rho_1}{6 - 7\rho_1},$$

de sorte que dans ce cas particulier, la formule (51) s'écrit :

$$(54) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\nu} \Gamma \frac{6 + 6\rho_1}{6 - 7\rho_1},$$

c'est la formule donnée par M. J. Cabannes en 1921.

Elle est susceptible de vérifications expérimentales, ce qui n'est pas le cas de la formule (51).

On peut cependant aboutir à une formule vérifiable expérimentalement ⁽¹⁾, si l'on admet que toute l'absorption dans le gaz est due à la diffusion. Intégrant alors l'intensité diffusée dans toutes les directions, on détermine le coefficient d'absorption h , qui vaut :

$$(55) \quad h = \frac{16\pi^2 \cdot 8\pi^3}{3\lambda^4} \nu \left[2\overline{\alpha_{xx}^2} + \overline{\alpha_{zz}^2} \right] \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \\ = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\nu} K \frac{2 + \rho_1}{2 - \rho_1}.$$

On trouve alors que l'intensité totale diffusée dans une direction faisant l'angle φ avec ox vaut :

$$(56) \quad i_\varphi = h \frac{3\varepsilon^2}{8\pi} \left[\frac{1 + \cos^2 \varphi + \rho_1 \sin^2 \varphi}{2 - \rho_1} \right].$$

⁽¹⁾ Voir pour les calculs : *Bull. technique du S. T. i. Ae.* (sous presse), et *Revue d'optique*, 1927. Y. ROCARD et PH. DE ROTHSCHILD. La diffusion de la lumière et la visibilité, application aux projecteurs.

Des mesures *simultanées* de h et de i_{φ} permettraient de vérifier cette formule dont la généralité est très grande : si elle se trouvait en défaut c'est que vraiment la théorie de Maxwell-Lorentz serait insuffisante pour représenter les propriétés de la lumière se propageant dans les diélectriques, ce qui est invraisemblable pour l'instant.

4. Résultats obtenus jusqu'ici. La théorie sans champ intermoléculaire. — Rassemblons les formules (25) (25)' et (49), nous avons en lumière incidente naturelle :

$$(57) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\varepsilon - 1)^2 \Gamma \left[\frac{RT\beta'}{N} c^2 + \frac{1}{v} \left\{ (2 - c^2) \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} + c^2(K - 1) \right\} \right].$$

Tel est le résultat obtenu *en négligeant le champ intermoléculaire*. Cette formule appelle une remarque : elle a été obtenue, tout au moins le terme en $\frac{1}{v}$, en supposant l'indépendance des orientations et des anisotropies des diverses molécules, ce qui, hors le cas des gaz parfaits, est certainement grossièrement erroné. Cependant nous n'avons pas assez d'indications sur la structure des liquides à molécules anisotropes (par exemple) pour pouvoir remplacer notre hypothèse de l'indépendance des orientations par une autre plus exacte. Nous proposons donc de conserver la formule (47), mais en attribuant à K et ρ_1 une valeur *fictive* de moyennes pour certains arrangements moléculaires se produisant dans le corps. Comme la même difficulté se présente dans la théorie d'autres phénomènes (effet Kerr par exemple) où l'on fait la même simplification, nous aurons cependant des formules vérifiables par comparaison : ainsi la valeur de ρ_1 déduite de l'étude de la diffusion devra être la même que celle de l'effet Kerr. Il ne faut naturellement pas s'attendre par conséquent à ce que ρ_1 dans le cas d'un liquide ait la même valeur que

dans le cas de sa vapeur. Il se peut que pour des raisons d'états correspondants, le ρ_1 du liquide soit une fraction à peu près constante du ρ_1 de la vapeur : c'est bien ce qui semble se passer en pratique, le ρ_1 du liquide étant systématiquement le tiers environ du ρ_1 de la vapeur. Nous aurons donc une théorie *formelle*, en ce sens que les valeurs de ρ_1 déduites de la comparaison de l'expérience et de la théorie seront difficilement interprétables, — mais *générale* en ce sens qu'elle ne dépend pas du modèle moléculaire particulier adopté.

De (57) on tire le rapport de dépolarisation :

$$(58) \quad \rho = \frac{i(c=0)}{i(c=1)} = \frac{\frac{2K\rho_1}{2-\rho_1}}{\frac{RT\beta'v}{N} + K - 1 + \frac{K\rho_1}{2-\rho_1}}.$$

Si nous admettons que nos molécules sont des molécules de M. Langevin, nous avons en utilisant la valeur (53) de K :

$$(59) \quad \rho = \frac{\frac{6\rho_1}{6-7\rho_1}}{\frac{RT\beta'v}{N} + \frac{7\rho_1}{6-7\rho_1}},$$

et pour l'intensité totale diffusée, $i = f(c=0) + f(c=1)$:

$$(60) \quad i = \frac{\pi}{2\lambda^4} (\epsilon - 1)^2 \Gamma \frac{R\tau\beta'}{N} \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}.$$

Cette formule, dans notre théorie, correspond à celles de R. Gans, Ramanathan, Vessot-King, elle s'écarte des deux premières en ce que le facteur $\left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2$ n'y figure point. Elle s'en écarte aussi par l'introduction du facteur β' qui n'est pas égal au coefficient de compressibilité β . Enfin, elle est restreinte au cas des molécules de M. Langevin.

5. Molécules de M. Langevin généralisées. — Nous avons exposé dans la bibliographie (art. 80 à 92) les raisons qu'on avait de croire que les molécules des corps organiques étaient

bien du type de M. Langevin, mais nous pensons qu'elles ne peuvent l'être qu'*approximativement*, car une anisotropie constante ne peut convenir qu'à des molécules à électrons *fixes*. On pourrait, il est vrai, généraliser les molécules de Langevin en admettant que leur anisotropie n'est pas constante mais oscille autour d'une valeur moyenne, d'où diffusion supplémentaire provenant des fluctuations en anisotropie, mais cette diffusion supplémentaire se confond avec l'ancienne : on trouve simplement que si Δ est l'anisotropie de ces molécules, c'est la valeur moyenne $\overline{\Delta^2}$ qui intervient comme Δ^2 dans les anciennes formules. *Il y a toutefois une généralisation possible si l'on admet que le moment électrique $\frac{\epsilon - 1}{4\pi}$ de l'unité de volume peut subir de petites fluctuations, à densité constante, caractérisées par la formule,*

$$(61) \quad (\epsilon - 1)^2 = (1 + h) (\epsilon - 1)^2,$$

où h est une constante petite et positive. On trouve alors les résultats suivants valables pour des molécules de M. Langevin ainsi généralisées :

Définition de l'anisotropie Δ en fonction des moments électriques principaux $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$.

$$(62) \quad \Delta = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2}.$$

Intensité diffusée en lumière naturelle analysée par un nicol caractérisé par le cosinus c .

$$(63) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\epsilon - 1)^2}{v} \left[\frac{RT\beta v}{N} c^2 + hc^2 + \frac{3}{5} h\overline{\Delta^2} \left(2 + \frac{c^2}{3} \right) \right]$$

Rapport de dépolarisation de la lumière diffusée suivant oy :

$$(64) \quad \rho = \frac{6\overline{\Delta^2}(1 + h)}{7\overline{\Delta^2}(1 + h) + 5\left(\frac{RT\beta v}{N} + h\right)}.$$

Intensité totale diffusée suivant oy :

$$(65) \quad i = i(c = 0) + i(c = 1).$$

On voit que les formules (63 et (64) peuvent s'identifier aux formules générales (57) et (58) si l'on y fait :

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{K}{h} = \frac{6 - 3\rho_1}{6 - 7\rho_1} \\ \Delta^2 = \frac{5\rho_1}{6 - 7\rho_1} \end{array} \right.$$

et que les deux théories se correspondent point par point, ce qui n'a rien d'étonnant. D'après la formule (61), on trouve par un calcul très simple que h a la signification suivante :

$$(67) \quad h = \frac{\delta(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2}{(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2},$$

$\delta(\alpha_1 + 2\alpha_2)$ étant la fluctuation de $(\alpha_1 + 2\alpha_2)$ pour une molécule. Il est possible à partir d'un modèle moléculaire donné, connaissant les fréquences propres infrarouges des atomes vibrant dans la molécule, et à l'aide de la théorie des quanta, de *calculer* la quantité $\delta(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2$ au même titre que Ramanathan, par exemple, calcule l'anisotropie $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2}$ d'une molécule donnée. Nous nous réservons de revenir sur cette question; pour le moment, c'est le côté formel de la théorie qui nous occupe, et nous nous bornons à signaler la diffusion proportionnelle à h , dépendant des fluctuations du moment électrique dues aux mouvements intramoléculaires, calculée en (63) et (64) et qui n'avait pas été envisagée jusqu'ici.

CHAPITRE IV

Calcul du champ intermoléculaire.

Résultats d'ensemble.

1. Diffusion provenant des fluctuations du champ intermoléculaire. — Si nous nous reportons à la formule (41), nous voyons qu'il nous reste encore à envisager dans $\Delta(\vec{p} \vec{q})$ les termes dépendant de ξ, η, ζ , composantes du champ intermoléculaire, et à calculer la diffusion correspondante. Cette question du champ intermoléculaire a une certaine importance à nos yeux et nous allons l'éclaircir de notre mieux, en ayant spécialement en vue la diffusion de la lumière, mais sans oublier qu'elle intervient dans un grand nombre d'autres théories, notamment celles où interviennent les constantes magnétiques des corps.

De la formule (41) extrayons les termes dépendant de ξ, η, ζ :

$$(68) \quad \Delta(pq) = \xi [a_{xx} + b_{xy} + c_{xz}] \\ + \eta [a_{yx} + b_{yy} + c_{yz}] + \zeta [a_{zx} + b_{zy} + c_{zz}]$$

ξ, η, ζ sont les composantes *totales* du champ intermoléculaire agissant sur une molécule, mais voyons d'un peu plus près en quoi consiste ce champ.

2. Le champ intermoléculaire. Cas des gaz parfaits. — Plaçons un corps dans un champ électrique : dans chaque molécule du corps est excité un doublet qui lui-même va émettre un champ. Pour certaines théories physiques, il est

important de connaître la valeur du champ électrique résultant qui va agir sur une molécule. Ce champ est évidemment égal au champ extérieur auquel on ajoute la somme des champs envoyés par chaque doublet élémentaire au point où se trouve la molécule considérée; c'est seulement son calcul qui est difficile. Dans le cas où l'on cherche seulement des valeurs moyennes, on peut se contenter du raisonnement suivant :

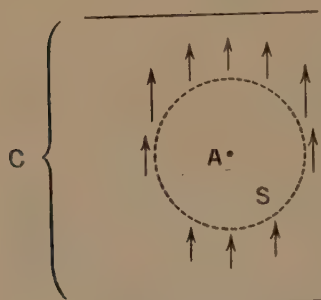


Fig. 4.

Autour du point A, traçons une certaine sphère S d'un rayon assez grand pour contenir un grand nombre de molécules. Nous pourrions assimiler l'ensemble des molécules extérieures à la sphère S à un corps continu dans lequel le champ électrique extérieur E produira un certain déplacement électrique, qui conduira au champ de polarisation clas-

sique $E \frac{\epsilon - 1}{3}$, ϵ étant la constante diélectrique. Quant aux molécules intérieures à la sphère S, les doublets qu'y excite le champ E créent visiblement en A un champ qui s'annule en moyenne, si la répartition des molécules est isotrope, de sorte que la valeur moyenne du champ agissant en A est :

$$(69) \quad E \left(1 + \frac{\epsilon - 1}{3} \right), \text{ soit } \frac{\epsilon + 2}{3} E.$$

Dans d'autres problèmes au contraire, c'est non pas le champ mais le carré du champ qui intervient : on commettrait une erreur importante en adoptant purement et simplement la valeur $E \frac{\epsilon + 2}{3}$. En effet à un instant donné, le champ résultant envoyé en A sera :

$$(70) \quad E \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right) + e.$$

$\mathbf{e}$ étant le champ résultant créé en A par les molécules intérieures à S. Le carré du champ est donc :

$$E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 + 2E\mathbf{e} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) + \mathbf{e}^2.$$

Comme nous l'avons dit, la valeur moyenne de $\mathbf{e}$ est nulle, le carré moyen du champ est donc :

$$(71) \quad E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 + \overline{\mathbf{e}^2}.$$

C'est cette quantité $\mathbf{e}$ que nous appelons « champ intermoléculaire », et nous allons nous occuper du calcul de $\overline{\mathbf{e}^2}$. La nécessité de prendre en considération le champ intermoléculaire dans les problèmes où intervient le carré du champ semble avoir été remarquée pour la première fois par R. Gans dans un mémoire consacré à la théorie du paramagnétisme. Néanmoins les calculs de Gans sont fondés sur une analyse tout à fait insuffisante de la structure des corps, et ne sont valables que pour les gaz parfaits, où ils perdent tout intérêt vu la faible valeur de $\overline{\mathbf{e}^2}$: il est donc nécessaire de reprendre la question.

Nous reprendrons le modèle moléculaire général que nous avons introduit dans le paragraphe 1^{er} : Sous l'influence du champ électrique $\vec{E}$, chaque molécule prend un moment $\vec{p}$ lié à E par une fonction vectorielle linéaire.

$$p_i = \alpha_{iK} E_K \quad (i, K = x, y, z)$$

$$\text{on a d'ailleurs : } \begin{cases} \overline{\alpha_{iK}} = 0 \text{ pour } i \neq K \\ \alpha_{KK} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{4\pi} \text{ en unités ordinaires.} \end{cases}$$

Cherchons le carré moyen du champ intermoléculaire produit en O. Supposons en M un doublet de moment $\vec{p}$, de direction $\alpha\beta\gamma$; ce doublet envoie en O un champ qui est

donné en toute rigueur par les formules du dipol de Hertz, solutions particulières des équations de Maxwell. Cependant nous remarquerons que la théorie de Maxwell ne fait que superposer au champ électrostatique ordinaire (en $\frac{1}{r^3}$ pour un doublet) un champ qui correspond au phénomène de propagation des ondes et qui est en $\frac{1}{r}$: près du doublet, ce dernier champ est négligeable ; or ce sont évidemment uniquement les doublets voisins de 0 qui participent au champ intermoléculaire : on peut donc négliger le champ électromagnétique et se borner à envisager le champ électrostatique.

Ceci dit, le champ produit en O par un doublet de moment p , de composantes p_x, p_y, p_z , situé en x, y, z , est donné par ses composantes :

$$(72) \quad \begin{cases} r^3 \xi = \frac{3x}{r^2} [xp_x + yp_y + zp_z] - p_x, \\ r^3 \eta = \frac{3y}{r^2} [xp_x + yp_y + zp_z] - p_y, \\ r^3 \zeta = \frac{3z}{r^2} [xp_x + yp_y + zp_z] - p_z, \end{cases}$$

en posant $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

[Hypothèse 1.]

Supposons alors les doublets des molécules intérieures à la sphère S rigoureusement indépendants en position et en orientation, le carré moyen de la résultante des champs qu'ils envoient en 0 est évidemment égal à la moyenne de la somme des carrés des champs envoyés séparément par chaque doublet.

Lorsque le doublet occupe toutes les positions possibles sur la sphère de rayon r , on a :

$$(73) \quad \begin{cases} \overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{r^2}{3}, \\ \overline{xy} = \overline{yz} = \overline{zx} = 0, \\ \overline{x^4} = \overline{y^4} = \overline{z^4} = \frac{r^4}{5}, \\ \overline{x^2y^2} = \overline{y^2z^2} = \overline{x^2z^2} = \frac{r^4}{15}, \end{cases}$$

d'où les valeurs moyennes de ξ^2, η^2, ζ^2 :

$$(74) \quad \begin{cases} \overline{\xi^2} = \frac{3}{5r^6} \left(\overline{p^2} + \frac{\overline{p_x^2}}{3} \right), \\ \overline{\eta^2} = \frac{3}{5r^6} \left(\overline{p^2} + \frac{\overline{p_y^2}}{3} \right), \\ \overline{\zeta^2} = \frac{3}{5r^6} \left(\overline{p^2} + \frac{\overline{p_z^2}}{3} \right). \end{cases}$$

Nous avons ainsi le carré moyen du champ produit par un doublet en O.

[Hypothèse 2]

Supposons la distribution des molécules porteurs de doublets homogène autour de la molécule centrale O ; si ν est le nombre de molécules par unité de volume, le nombre de molécules situées à une distance de O comprise entre r et $r + dr$ est $4\pi\nu r^2 dr$ d'où le carré moyen du champ intermoléculaire :

$$\overline{e_x^2} = \int_{r=\sigma}^{r=R} \overline{\xi^2} 4\pi\nu r^2 dr, \quad \overline{e_y^2} = \dots, \quad \overline{e_z^2} = \dots$$

σ est le diamètre moyen de la molécule, R est le rayon de la sphère initiale (sphère de Lorentz) qu'on supposera très grand ; la sphère de rayon σ est bien celle qui est interdite au centre des autres molécules par la présence d'une molécule en O.

D'où finalement :

$$(75) \quad \overline{e_x^2} = \frac{4\pi\nu}{5\sigma^3} \left(\overline{p^2} + \frac{\overline{p_x^2}}{3} \right) \quad \overline{e_y^2} = \frac{4\pi\nu}{5\sigma^3} \left(\overline{p^2} + \frac{\overline{p_y^2}}{3} \right) \\ \overline{e_z^2} = \frac{4\pi\nu}{5\sigma^3} \left(\overline{p^2} + \frac{\overline{p_z^2}}{3} \right).$$

Il nous reste maintenant à calculer $\overline{p^2}$, $\overline{p_x^2}$, $\overline{p_y^2}$, $\overline{p_z^2}$, à l'aide de la formule de définition de $\vec{p}$ et de ses relations avec l'indice de réfraction et la dépolarisation.

Nous posons ⁽¹⁾:

$$\rho_1 = \frac{\overline{2\alpha_{xz}^2}}{\alpha_{xz}^2 + \alpha_{zz}^2} \quad \text{et} \quad \overline{\alpha_{zz}^2} = K \left(\overline{\alpha_{xz}^2} \right)^2.$$

S'il s'agissait d'un gaz parfait, ρ_1 serait précisément son rapport de dépolarisation. Dans le cas d'un fluide quelconque, nous montrerons la relation existant entre ρ_1 et la dépolarisation véritable ρ .

Introduisons les quantités :

$$(76) \quad \begin{cases} \theta A = \frac{3}{10} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \frac{\nu}{b} K \left[\frac{8 + 2\rho_1}{6 - 3\rho_1} \right], \\ \theta B = \frac{3}{10} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \frac{\nu}{b} K \left[\frac{6 + 4\rho_1}{6 - 3\rho_1} \right], \\ \Delta = - \begin{vmatrix} \theta A - 1 & \theta B & \theta B \\ \theta B & \theta A - 1 & \theta B \\ \theta B & \theta B & \theta A - 1 \end{vmatrix} \end{cases}$$

où b désigne le covolume de Van der Waals, $b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$. Un calcul calqué sur ceux que nous avons déjà faits à maintes reprises montre que l'on a :

$$(77) \quad \begin{cases} \overline{e_x^2} = E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \theta B \frac{[1 - \theta(A - B)]}{\Delta}, \\ \overline{e_y^2} = \overline{e_x^2}, \\ \overline{e_z^2} = E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{(1 - \theta A)^2 - \theta^2 B^2}{\Delta}. \end{cases}$$

⁽¹⁾ Notations déjà introduites § 11.

Le calcul numérique de θ_A et θ_B nous apprendrait aisément que ce sont des quantités petites, et, de même, que Δ est très voisin de 1. En ne conservant que les quantités du premier ordre, on trouve :

$$(78) \quad \begin{cases} \overline{e_x^2} = \overline{e_y^2} = E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \theta_B, \\ \overline{e_z^2} = E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \theta_A, \end{cases}$$

θ_A et θ_B ayant les valeurs données, formule (76).

Cependant, on se rappellera que les hypothèses I et II comportent des restrictions considérables, qui en fait ne sont valables que pour les gaz parfaits : nos formules (78), qui sont analogues à celles de Gans, sont donc d'un intérêt bien restreint, car, dans le cas des gaz parfaits, le champ intermoléculaire est négligeable.

3. Le champ intermoléculaire. Cas général. — Il faut maintenant nous affranchir des hypothèses I et II ou tout au moins les remplacer par d'autres plus plausibles. Considérons d'abord l'hypothèse II : si on l'abandonne, tout en conservant l'hypothèse I, il est visible que l'expression du carré moyen du champ intermoléculaire doit s'écrire de façon plus générale.

$$(79) \quad \overline{e_x^2} = \int_{r=\sigma}^{r=R} \xi^2 \pi(r) dr \quad \overline{e_y^2} = \dots \quad \overline{e_z^2} = \dots$$

$\pi(r)dr$ étant le nombre de molécules situées à une distance de la molécule centrale comprise entre r et $r + dr$. Dans le cas d'un gaz parfait, on a comme plus haut $\pi(r) = 4\pi r^2 dr$. Prenons au contraire un autre cas extrême, celui d'un liquide infiniment comprimé dont les molécules sont empilées comme dans une pile de boulets. Soit σ le diamètre d'une molécule. Nous voyons que l'expression $\pi(r)dr$ est discontinue : elle est égale à 12 pour $r = \sigma$, puisqu'il y a

12 molécules de la pile tangentes à une molécule donnée. Pour $r = \sqrt{3}\sigma$, $r = 2\sigma$, etc..., elle a de même une valeur entière finie, et pour toutes les valeurs intermédiaires de r elle est identiquement nulle. Si maintenant nous dilatons un peu notre liquide, de façon à ce que ses molécules prennent un peu de liberté, $\pi(r)$ cesse instantanément d'être discontinu, mais possède des maxima extrêmement aigus aux environs des valeurs $r = \alpha\sigma$, $r = \sqrt{3}\alpha\sigma$, $r = 2\alpha\sigma$, etc., α étant le rapport de deux grandeurs linéaires du corps dans le nouvel état et dans l'ancien. On voit donc la difficulté du problème consistant à déterminer $\pi(r)$. Heureusement, dans notre cas particulier, nous allons pouvoir nous contenter d'une approximation très simple.

Remarquons en effet que ξ^2 d'après les formules (74) décroît comme $\frac{1}{r^6}$. Revenons alors à notre structure en pile de boulets ; nous avons :

$r = \sigma$ pour 12 molécules.

$r = \sqrt{3}\sigma$ ou un peu plus pour 48 molécules environ, etc..., *grosso modo* : $r = n\sqrt{3}\sigma$ pour $48 \times n^2$ molécules environ ($n = 1, 2, 3, \dots$) d'où la valeur totale du champ intermoléculaire :

$$(80) \quad e_x^2 = \sum \xi^2 = \frac{3}{5\sigma^6} (\overline{p^2} + \overline{p_x^2}) \left\{ \frac{12}{1} + \frac{48}{(\sqrt{3})^6} + \frac{4 \times 48}{(2\sqrt{3})^6} + \dots \right\}$$

le crochet ayant du reste une valeur par excès : cette valeur n'atteint pas 14. Autrement dit, tout se passe comme si les molécules voisines de la molécule centrale étaient au nombre de 14 au lieu de 12, et comme si toutes les autres molécules étaient absolument négligeables. Les molécules voisines de la molécule donnée ont donc une action tout à fait prépondérante : ceci nous montre qu'il est permis au point de vue des calculs numériques de remplacer l'expression $\pi(r) dr$ par l'ex-

pression $\pi(\sigma) dr$; cette simplification est légitime pour les molécules voisines, elle ne l'est plus pour les molécules un peu éloignées, mais l'influence de celles-ci est négligeable. Or la quantité $\pi(\sigma)$ joue un grand rôle dans la théorie cinétique des gaz, où on la détermine dans la recherche de l'équation d'état, ou des coefficients de viscosité et de conductibilité thermique. On montre que l'on a :

$$(81) \quad \pi(\sigma)dr = 4\pi r^2 K(\sigma)dr.$$

$K(\sigma)$ ayant des valeurs différentes suivant le modèle moléculaire choisi. Avec des molécules rigides élastiques sans forces d'attraction on a :

$$(82) \quad K(\sigma) = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + \dots}{1 - \frac{2b}{v} + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v^2} + \dots}.$$

Avec des molécules douées de forces très intenses agissant dans un rayon très petit ⁽¹⁾ :

$$(83) \quad K(\sigma) = \left(\frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + \dots}{1 - \frac{2b}{v} + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v^2} + \dots} \right) e^{\frac{cT_c}{T}}.$$

T_c = température critique, $c = 1,38$ pour la plupart des gaz réels. C'est cette dernière expression qui conviendrait dans le cas d'un gaz comprimé. On aurait alors pour $\overline{e_x^2}$, $\overline{e_y^2}$, $\overline{e_z^2}$ les mêmes formules (80) où il faudrait multiplier les seconds membres par l'expression (83).

Si cependant nous envisageons un gaz de plus en plus comprimé, ou même un liquide, nous pouvons voir que l'hypothèse I relative à l'indépendance de la position des doublets moléculaires autour d'une molécule donnée, hypothèse

(1) Cf. par exemple la fin du travail publié *Annales de Phys.*, juillet-août 1927.

implicitement admise par Gans, est certainement en défaut.

Supposons d'abord que tous les doublets moléculaires soient égaux, parallèles, dirigés suivant le champ incident oz .

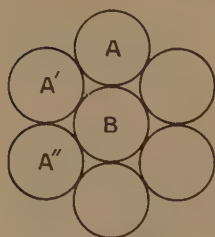


Fig. 5.

Nous avons vu déjà que pour une structure en pile de boulets, seule une suite discrète de valeurs de r était à envisager, ce qui contredit déjà notre hypothèse I mais n'amènerait peut-être pas de grands changements dans la valeur numérique du champ intermoléculaire. Mais dans cette structure une autre particularité se présente : à chaque molécule A agissant sur une molécule donnée B on peut faire correspondre des molécules A'A'', etc..., telles que le champ résultant envoyé en B, par AA'A'', soit nul. Pour une telle structure le champ intermoléculaire est nul. Sans même supposer de structure, supposons simplement, toujours avec des doublets moléculaires égaux parallèles et suivant oz , l'isotropie du liquide ; les formules (72) deviennent :

$$(84) \quad \begin{cases} r^3 \xi = \frac{3xz}{r^2} p, \\ r^3 \eta = \frac{3yz}{r^2} p, \\ r^3 \zeta = \left(\frac{3z^2}{r^2} - 1 \right) p. \end{cases}$$

A la molécule ou à l'élément de volume x, y, z agissant en O, il est aisé d'associer des éléments de coordonnées $\pm x, \pm y, \pm z$ et $\pm z', z'$ satisfaisant à la relation :

$$\left(\frac{3z'^2}{r^2} - 1 \right) = - \left(\frac{3z^2}{r^2} - 1 \right),$$

tels que pour ces éléments on ait :

$$\Sigma \xi = 0, \quad \Sigma \eta = 0, \quad \Sigma \zeta = 0,$$

et tels que l'ensemble de ces éléments pour toutes valeurs

de xyz remplissent tout le corps. Le champ intermoléculaire est alors nul. Nous voyons donc que, dans la réalité, la plus grosse partie du champ intermoléculaire disparaît, seule reste celle due aux écarts à l'isotropie produits dans de petits éléments par suite du mouvement d'agitation thermique des molécules : ce sera *le champ intermoléculaire d'hétérogénéité*.

Mais de plus il est impossible, par suite de l'anisotropie des molécules et du champ intermoléculaire lui-même, que tous les doublets moléculaires soient égaux, parallèles, et dirigés suivant oz . Au contraire, chaque doublet va se composer d'une *partie moyenne*, jouissant de ces propriétés, et donnant le champ intermoléculaire d'hétérogénéité, et d'une *partie fluctuant au hasard*, si toutefois nous adoptons les conventions déjà faites, § 13, sur l'anisotropie des molécules, qui va nous donner le *champ intermoléculaire d'anisotropie*.

4 Le champ intermoléculaire d'hétérogénéité. — Soient h_x^2, h_y^2, h_z^2 les composantes du carré de ce champ ; $p_x p_y p_z$ le moment d'une molécule ; ξ, η, ζ les composantes du champ envoyé en O par le doublet de la molécule qui est en x, y, z .

Nous n'avons à considérer ici que les valeurs moyennes :

$$\overline{p_x} = 0, \quad \overline{p_y} = 0, \quad \overline{p_z} = \overline{\alpha_{xx}} E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\nu} E.$$

Posons pour abréger :

$$(85) \quad \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\nu} E = \dot{L}.$$

Nous avons d'après les formules (84) :

$$(86) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \alpha_{xx} E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) \frac{3xz}{r^3} = \frac{3xz}{r^3} L, \\ \eta = \frac{3yz}{r^3} \cdot L, \\ \zeta = \frac{3x^2 - r^2}{r^3} \cdot L. \end{array} \right.$$

Pour avoir le champ intermoléculaire en O, il faut faire les sommes $\Sigma\xi$, $\Sigma\eta$, $\Sigma\zeta$ étendues à toutes les molécules. Or ces sommes sont nulles s'il y a une structure isotrope. Soient donc x_1, y_1, z_1 ; x_2, y_2, z_2 , etc., les positions des molécules pour une structure isotrope. A un instant donné, les molécules sont écartées de ces positions de quantités dx_1, dy_1, dz_1 ; dx_2, dy_2, dz_2 , etc., d'où résultent pour les ξ, η, ζ de chaque molécule des accroissements tels que :

$$(87) \quad d\xi = \left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial\xi}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial\xi}{\partial z}\right) dz.$$

Comme nous venons de le voir, $\Sigma\xi$ se réduit à $\Sigma d\xi$ et l'on a :

$$(88) \quad h_x^2 = (\Sigma d\xi)^2,$$

et, en admettant que les déplacements moyens des molécules sont les mêmes,

$$(89) \quad \overline{dx^2} = \overline{dy^2} = \overline{dz^2} = \frac{s^2}{3},$$

s étant une quantité à déterminer, on trouve :

$$(90) \quad h_x^2 = \sum \frac{s^2}{3} \left[\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial z}\right)^2 \right].$$

Il est aisé de calculer les dérivées $\frac{\partial\xi}{\partial x}$ etc., d'après (86); on trouve alors en prenant les moyennes pour r constant et pour toutes les directions x, y, z :

$$(91) \quad \left\{ \begin{array}{lll} \overline{\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)^2} = \frac{24}{7} \frac{L^2}{r^8} & \overline{\left(\frac{\partial\xi}{\partial y}\right)^2} = \frac{15}{7} \frac{L^2}{r^8} & \overline{\left(\frac{\partial\xi}{\partial z}\right)^2} = \frac{24}{7} \frac{L^2}{r^8} \\ \overline{\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)^2} = \frac{15}{7} \frac{L^2}{r^8} & \overline{\left(\frac{\partial\eta}{\partial y}\right)^2} = \frac{24}{7} \frac{L^2}{r^8} & \overline{\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}\right)^2} = \frac{24}{7} \frac{L^2}{r^8} \\ \overline{\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2} = \frac{24}{7} \frac{L^2}{r^8} & \overline{\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2} = \frac{24}{7} \frac{L^2}{r^8} & \overline{\left(\frac{\partial\zeta}{\partial z}\right)^2} = \frac{36}{7} \frac{L^2}{r^8} \end{array} \right.$$

d'où :

$$(92) \quad \begin{cases} h_x^2 = 3L^2s^2 \sum \frac{n}{r^8}, \\ h_y^2 = h_x^2, \\ h_z^2 = 4L^2s^2 \sum \frac{n}{r^8} = \frac{4}{3} h_x^2, \end{cases}$$

n étant le nombre de molécules à la distance r de O. Soit maintenant r la distance des molécules les plus voisines de O : elles sont au nombre de 12. Il y en a ensuite environ 48 à des distances variant de $\sqrt{3}r$ à $2r$, etc..., de sorte qu'on peut poser *approximativement*.

$$\sum \frac{r^8}{n} = \frac{1}{r^8} \left[12 + \frac{48}{(\sqrt{3})^8} + \frac{4 \cdot 48}{(2\sqrt{3})^8} + \dots \right] = \frac{H_2}{r^8},$$

H_2 étant un nombre approximativement égal à 12,6.

D'où les formules :

$$(93) \quad \begin{cases} h_x^2 = h_y^2 = \frac{3(\varepsilon - 1)^2}{(4\pi v)^2} s^2 \frac{H_2}{r^8} E^2, \\ h_z^2 = \frac{4(\varepsilon - 1)^2}{(4\pi v)^2} s^2 \frac{H_2}{r^8} E^2. \end{cases}$$

La signification de r dans les formules (93) est assez claire : r est la distance de deux molécules voisines dans une position de structure isotrope, l'influence des fluctuations étant concentrée sur le facteur s^2 . Dès lors, quand les molécules sont empilées en piles de boulet, on a simultanément $r = \sigma$ et $V = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b = 0,33762 b$ ou à peu de chose près, $v = \frac{b}{3}$. Quand la structure se dilate un peu, ce qui est le cas des liquides ordinaires, on a :

$$\left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 = \frac{v}{\left(\frac{b}{3} \right)}.$$

Or :

$$4\pi v r^3 = 4\pi \frac{N}{v} \sigma^3 \times \frac{3v}{b} = 18,$$

d'où :

$$(94) \quad \begin{cases} h_x^2 = \frac{H_2}{108} (\varepsilon - 1)^2 \frac{s^2}{r^2} E^2, \\ h_y^2 = h_x^2, \\ h_z^2 = \frac{H_2}{81} (\varepsilon - 1)^2 \frac{s^2}{r^2} E^2. \end{cases}$$

Mais ces formules ne sont valables que pour des liquides assez condensés. La signification de s ressort suffisamment des formules (87), (88), (89) et des considérations qui les précèdent.

5. Autre calcul du champ intermoléculaire d'hétérogénéité.

— Faisons cette fois intervenir les méthodes statistiques. Si le volume δv à la distance r de O contient un excès de molécules $\Delta\delta v$, il prend un moment électrique moyen supplémentaire :

$$m = \overline{\alpha_{xx}} \Delta\delta v E \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)$$

et envoie par suite en O un champ dont les composantes sont :

$$(95) \quad \begin{cases} \xi = \frac{3mxz}{r^5}, \\ \eta = \frac{3myz}{r^5}, \\ \zeta = \frac{3x^2 - r^2}{r^5} m. \end{cases}$$

Elevant au carré et tenant compte de la valeur classique de $(\Delta\delta v)^2$, nous trouvons :

$$h_x^2 = \Sigma \xi^2 = \sum \frac{9}{r^{10}} x^2 z^2 (\overline{\alpha_{xx}})^2 \frac{RT\beta}{N} v^2 \delta v E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2.$$

Or, $\delta v = 4\pi r^2 dr$. Intégrant de $r = \sigma$ à $r = \infty$, et tenant compte de la valeur de $\overline{\alpha_{xx}}$ ainsi que de la définition du covolume b , nous avons :

$$(96) \quad \begin{cases} h_x^2 = \frac{(\varepsilon - 1)^2 E^2}{30b} RT\beta, \\ h_y^2 = h_x^2, \\ h_z^2 = \frac{2}{45} \frac{(\varepsilon - 1)^2 E^2}{b} RT\beta. \end{cases}$$

Mais comme nous l'avons exposé § 8, il nous semble impossible que le carré moyen $(\overline{\Delta\delta v^2})$ dans un petit volume, soit donné par la formule classique $\frac{RT\beta}{N} v^2 \delta v$. Dans le cas actuel, non seulement nous avons affaire à un volume petit, mais encore ce volume est concentrique à une certaine molécule, ce qui modifie évidemment la probabilité des diverses répartitions des molécules dans δv . Pour tenir compte de ce fait et de ceux signalés § 8, nous remplacerons β par un coefficient β'' que nous ne chercherons pas à préciser pour le moment par voie théorique ⁽¹⁾.

D'où les résultats :

$$(97) \quad \begin{cases} h_x^2 = h_y^2 = \frac{(\varepsilon - 1)^2 E^2}{30b} RT\beta'', \\ h_z^2 = \frac{2}{45} \frac{(\varepsilon - 1)^2 E^2}{b} RT\beta''. \end{cases}$$

Ces formules (97) sont équivalentes aux formules (94) et montrent que la détermination de β'' est équivalente à celle de $\frac{s^2}{r^2}$.

6. Le champ intermoléculaire d'anisotropie. — Soit X, Y, Z le champ agissant sur une molécule, la partie variable du moment moléculaire, la seule qui nous reste à considérer, est :

$$(98) \quad \begin{cases} \Delta p_x = \alpha_{xx} X + \alpha_{xy} Y + \alpha_{xz} Z, \\ \Delta p_y = \alpha_{yx} X + \alpha_{yy} Y + \alpha_{yz} Z, \\ \Delta p_z = \alpha_{zx} X + \alpha_{zy} Y + \alpha_{zz} Z + \Delta\alpha_{xz} \cdot Z \end{cases}$$

⁽¹⁾ Voir plus loin, chap. V, § 2.

(en effet, seuls α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} et Z ont des valeurs moyennes non nulles). Ce doublet Δp_x , Δp_y , Δp_z envoie en O le champ ξ , η , ζ .

$$(99) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \frac{\Delta p_x(3x^2 - r^2) + \Delta p_y(3xy) + \Delta p_z(3xz)}{r^5}, \\ \text{etc...} \end{array} \right.$$

Soient j_x^* , j_y^* , j_z^* les composantes du carré du champ intermoléculaire d'anisotropie :

$$j_x^* = (\Sigma \xi)^2 = \Sigma \xi^2,$$

puisque ξ , η , ζ , varient au hasard d'une molécule à l'autre⁽¹⁾.

Il est aisé de poursuivre le calcul. Introduisant les constantes caractéristiques K et ρ_1 (cf. § 10) et prenant les moyennes dans toutes les directions x , y , z , on trouve successivement :

$$(100) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Sigma \xi^2 = \Sigma \frac{4(\overline{\Delta p_x})^2 + 2(\overline{\Delta p_y})^2 + 3(\overline{\Delta p_z})^2}{r^6}, \\ \Sigma \eta^2 = \Sigma \frac{3(\overline{\Delta p_x})^2 + 4(\overline{\Delta p_y})^2 + 3(\overline{\Delta p_z})^2}{r^6}, \\ \Sigma \zeta^2 = \Sigma \frac{3(\overline{\Delta p_x})^2 + 3(\overline{\Delta p_y})^2 + 4(\overline{\Delta p_z})^2}{r^6}. \end{array} \right.$$

$$(101) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{(\Delta p_x)^2} = \left(\frac{3}{4\pi\nu} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[KX^2 + \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} (Y^2 + Z^2) \right], \\ \overline{(\Delta p_y)^2} = \left(\frac{3}{4\pi\nu} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[KY^2 + \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} (X^2 + Z^2) \right], \\ \overline{(\Delta p_z)^2} = \left(\frac{3}{4\pi\nu} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[KZ^2 - E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 + \frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} (X^2 + Y^2) \right]. \end{array} \right.$$

La sommation pour les molécules situées à la distance r

⁽¹⁾ Par suite de la convention faite § 13 de considérer des anisotropies fictives.

se fait comme dans le paragraphe 19 et introduit un nombre H_1 compris entre 13 et 14.

Nous aboutissons alors à :

$$(102) \quad \begin{cases} \mathfrak{J}_x^2 = \frac{H_1}{5r^6} [4(\overline{\Delta p_x})^2 + 3(\overline{\Delta p_y})^2 + 3(\overline{\Delta p_z})^2], \\ \mathfrak{J}_y^2 = \dots, \quad \mathfrak{J}_z^2 = \dots \end{cases}$$

Nous proposons ici les simplifications suivantes :

1° Comme nous l'avons déjà fait (cf. § 18), nous poserons pour les liquides, seul cas intéressant ici :

$$\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 = \frac{3\nu}{b}.$$

2° Vu les effets petits du champ intermoléculaire, nous nous contenterons des molécules de M. Langevin, avec (cf. § 11, formule 53).

$$K = \frac{6 - 3\rho_1}{6 - 7\rho_1}.$$

On trouve alors :

$$(103) \quad \begin{cases} J_x^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2 \\ \quad \left[\frac{8 + 2\rho_1}{6 - 7\rho_1} X^2 + \frac{6 + 4\rho_1}{6 - 7\rho_1} Y^2 + \frac{6 + 4\rho_1}{6 - 7\rho_1} Z^2 - E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2\right], \\ J_y^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2 \\ \quad \left[\frac{6 + 4\rho_1}{6 - 7\rho_1} X^2 + \frac{8 + 2\rho_1}{6 - 7\rho_1} Y^2 + \frac{6 + 4\rho_1}{6 - 7\rho_1} Z^2 - E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2\right], \\ J_z^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2 \\ \quad \left[\frac{6 + 4\rho_1}{6 - 7\rho_1} (X^2 + Y^2) + \frac{8 + 2\rho_1}{6 - 7\rho_1} Z^2 - \frac{4}{3} E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2\right]. \end{cases}$$

Nous avons encore les simplifications suivantes :

$$\rho_1, \frac{X^2}{E^2}, \frac{Y^2}{E^2} \quad \text{et} \quad \frac{Z^2 - E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2}{E^2},$$

ainsi que :

$$\frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2,$$

sont des quantités petites. Ne conservant que les quantités du premier ordre, et remarquant que $X^2 = Y^2$, nous avons :

$$(104) \quad \begin{cases} j_x^2 = j_y^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2, \\ \left[\frac{7}{3} X^2 + Z^2 - E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 + \frac{1}{6} \rho_1 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \right], \\ j_z^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \\ \left[2X^2 + \frac{4}{3} Z^2 - \frac{4}{3} E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 + \frac{17}{9} \rho_1 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \right]. \end{cases}$$

Or on a évidemment :

$$\begin{cases} X^2 = h_x^2 + j_x^2 \\ Z^2 - E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 = h_z^2 + j_z^2, \end{cases}$$

d'où les résultats, en première approximation :

$$\begin{cases} j_x^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[\frac{7}{3} h_x^2 + h_z^2 + \frac{11}{6} \rho_1 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \right], \\ j_z^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[2h_x^2 + \frac{4}{3} h_z^2 + \frac{17}{9} \rho_1 E^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \right]. \end{cases}$$

ou, utilisant les valeurs de h_x^2 , h_z^2 cf. formule (97) :

$$(105) \quad \begin{cases} j_x^2 = j_y^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 E^2 \\ \left[\frac{11}{90} \frac{RT\beta''}{b} (\varepsilon - 1)^2 + \frac{11}{6} \rho_1 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \right], \\ j_z^2 = \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 E^2 \\ \left[\frac{17}{135} \frac{RT\beta''}{b} (\varepsilon - 1)^2 + \frac{17}{9} \rho_1 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \right]. \end{cases}$$

7. Résultat du calcul du champ intermoléculaire et diffusion correspondante. — Ajoutant h_x^2 et j_x^2 , nous aurons le champ intermoléculaire total :

$$(106) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi^2 = \mathbf{e}_x^2 = h_x^2 + J_x^2 = \mathbf{E}^2(\varepsilon - 1)^2 \\ \quad \left[\frac{\text{RT}\beta''}{30b} \left[1 + \frac{11}{3} \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right] + \frac{11}{54 \cdot 60} H_1 \rho_1 \right], \\ \eta^2 = \mathbf{e}_y^2 = \mathbf{e}_x^2, \\ \zeta^2 = \mathbf{e}_z^2 = \mathbf{E}^2(\varepsilon - 1)^2 \\ \quad \left[\frac{2}{45b} \text{RT}\beta'' \left[1 + \frac{17}{6} \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right] + \frac{17}{81 \cdot 60} H_1 \rho_1 \right]. \end{array} \right.$$

Les notations ξ , η , ζ , sont celles de la formule (41). Nous reportant à cette formule, nous trouvons pour la partie de $\Delta(pq)$ en ξ , η , ζ , qui seule nous intéresse ici :

$$(107) \quad \overline{(\Delta pq)^2} = \xi^2 \left[(1 - c^2) \left(\overline{\alpha_{xx}^2} + \overline{\alpha_{xy}^2} \right) + 2c^2 \overline{\alpha_{xy}^2} \right] \\ + \zeta^2 \left[(1 - c^2) \overline{\alpha_{xy}^2} + c^2 \overline{\alpha_{xx}^2} \right].$$

en tenant compte des relations souvent utilisées entre les valeurs moyennes des diverses quantités, ou encore :

$$(108) \quad (\Delta pq)^2 = \left(\frac{3}{4\pi\nu} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \\ \left\{ \xi^2 \left[\frac{2K}{2 - \rho_1} (1 - c^2) + \frac{2K\rho_1 c^2}{2 - \rho_1} \right] + \zeta^2 \left[\frac{K\rho_1}{2 - \rho_1} (1 - c^2) + Kc^2 \right] \right\}.$$

Nous reportant à la formule fondamentale (10), nous avons pour la diffusion provenant du champ intermoléculaire :

$$i = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \sum (\Delta pq)^2 = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \nu (\Delta pq)^2$$

pour l'unité de volume, soit :

$$(109) \quad i = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{1}{\nu} \left[\frac{3(\varepsilon - 1)}{\varepsilon + 2} \right]^2 \\ \left\{ \xi^2 \left\{ \frac{6(1 - c^2) + 6\rho_1 c^2}{6 - 7\rho_1} \right\} + \zeta^2 \left\{ \frac{3\rho_1(1 - c^2) + (6 - 3\rho_1)c^2}{6 - 7\rho_1} \right\} \right\},$$

formule que nous avons simplifiée en utilisant, comme en (106), les molécules de M. Langevin.

La formule (109) se rapporte à une lumière incidente

polarisée suivant oz . Si nous voulons traiter le cas de la lumière incidente naturelle, il faut considérer aussi de la lumière polarisée suivant oy . On trouve que l'intensité diffusée observée suivant oy est toujours donnée par l'opération $\frac{f(c=0)+f(c=1)}{2}$ appliquée à (109), ce qui donne :

$$(110) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{1}{v} \left[\frac{3(\varepsilon-1)}{\varepsilon+2} \right]^2 \left[\xi^2 \left\{ \frac{6(2-c^2)+6\rho_1 c^2}{6-7\rho_1} \right\} + \zeta^2 \left\{ \frac{3\rho_1(2-c^2)+(6-3\rho_1)c^2}{6-7\rho_1} \right\} \right].$$

8. Résultat général sur l'intensité diffusée. — Ajoutant les formules (57) et (110), mettant en évidence l'éclairement du volume diffusant $\Gamma = E^2$, et désignant maintenant par ξ^2 et ζ^2 les champs intermoléculaires pour l'éclairement unité, nous pouvons écrire :

$$(111) \quad \left\{ i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon-1)^2 \Gamma}{v} \left[\frac{RT\beta'}{v} c^2 + (2-c^2) \frac{K\rho_1}{2-\rho_1} + c^2(K-1) \right] + \left(\frac{3}{\varepsilon+2} \right)^2 \left\{ \xi^2 \left[\frac{6(2-c^2)+6\rho_1 c^2}{6-7\rho_1} \right] + \zeta^2 \left[\frac{3\rho_1(2-c^2)+(6-3\rho_1)c^2}{6-7\rho_1} \right] \right\} \right\}.$$

En faisant $f(c=0) + f(c=1)$ nous avons l'intensité totale diffusée :

$$(112) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon-1)^2 \Gamma}{v} \left[\frac{RT\beta'}{v} + \frac{3K\rho_1}{2-\rho_1} + (K-1) + \left(\frac{3}{\varepsilon+2} \right)^2 \left\{ \xi^2 \frac{18+6\rho_1}{6-7\rho_1} + \zeta^2 \frac{6+6\rho_1}{6-7\rho_1} \right\} \right].$$

En faisant $\frac{f(c=0)}{f(c=1)}$, nous avons le rapport de dépolarisation ρ .

$$(113) \quad \rho = \frac{\frac{2K\rho_1}{2-\rho_1} + \left(\frac{3}{\varepsilon+2} \right)^2 \left\{ \xi^2 \frac{12}{6-7\rho_1} + \zeta^2 \frac{6\rho_1}{6-7\rho_1} \right\}}{\frac{RT\beta'}{v} + \frac{K\rho_1}{2-\rho_1} + K-1 + \left(\frac{3}{\varepsilon+2} \right)^2 \left\{ \xi^2 \frac{6+6\rho_1}{6-7\rho_1} + \zeta^2 \frac{6}{6-7\rho_1} \right\}}.$$

Rappelons les valeurs de ξ^2 et ζ^2 , utilisées dans les formules (111), (112), (113) :

$$(114) \quad \left\{ \begin{aligned} \xi^2 &= (\varepsilon - 1)^2 \left\{ \frac{RT\beta''}{30b} \left[1 + \frac{11}{3} \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right] + \frac{11}{54.60} H_1 \rho_1 \right\}, \\ \zeta^2 &= (\varepsilon - 1)^2 \left\{ \frac{2RT\beta''}{45b} \left[1 + \frac{17}{6} \frac{H_1}{60} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right] + \frac{17}{81.60} H_1 \rho_1 \right\}. \end{aligned} \right.$$

Notons encore que dans les formules (111), (112), (113), v représente le volume de la molécule-gramme ou plus généralement de la quantité de matière à laquelle on rapporte la constante des gaz parfaits R .

Notre théorie moléculaire de la diffusion aboutit donc à ces formules (111) à (114). Des approximations y ont été faites. Elles sont de deux sortes : les unes consistant dans l'emploi de la constante H_1 , dans l'emploi des molécules de M. Langevin dans le calcul du champ intermoléculaire, etc., pourraient être aisément remplacés par des calculs exacts mais qui nous ont semblé dépourvus d'intérêt pour les comparaisons expérimentales. Les autres, par exemple l'introduction successive de β' , de β'' , l'hypothèse que les fluctuations en orientation des molécules sont indépendantes, etc., etc., correspondent véritablement à des problèmes qui semblent au-dessus de nos forces : la théorie, contenant alors des constantes arbitraires dans ses formules, prend un autre caractère. Si par exemple les comparaisons avec l'expérience montrent que ρ_1 varie avec la température suivant une certaine loi, nous en déduirons que les interactions des molécules réglant l'anisotropie fictive intervenant dans les formules varient avec la température, mais l'interprétation de cette variation est un nouveau problème qui se pose, à traiter par une théorie nouvelle employant des moyens différents.

9. Formules simplifiées. — Dans tout ce qui va suivre, nous introduirons pour faciliter la discussion les molécules de M. Langevin à moments électriques fluctuants, dont nous avons déjà parlé au § 14. Nous transformons donc nos formules en posant :

$$(115) \quad K = \frac{6 - 3\rho_1}{6 - 7\rho_1} (1 + h),$$

h caractérise les fluctuations du moment électrique des molécules.

De plus, nous ferons quelques approximations qui n'entraînent pas d'erreur sensible, en négligeant les quantités petites, telles que $(h - 1)\rho_1$, ou $\zeta^2\rho_1$, etc., en remplaçant H_1 par 14 et en posant :

$$(116) \quad \zeta^2 = \frac{4}{3} \xi^2 \cdot \frac{2 \left(\frac{3}{\varepsilon + 2} \right)^2 \xi^2}{\left(\frac{RT\beta'}{v} \right)} = \rho_c.$$

Dès lors on aboutit aisément aux formules suivantes :

$$(117) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{\frac{6\rho_1}{6 - 7\rho_1} + \rho_c \frac{RT\beta'}{v} + \frac{6}{7} \rho_1 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2}{\frac{RT\beta'}{v} \left(1 + \frac{7}{6} \rho_c \right) + \frac{7\rho_1}{6 - 7\rho_1} + h + \rho_1 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2}, \\ i = \frac{\frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon - 1)^2 \Gamma}{v}}{\left[\frac{RT\beta'}{v} \left(1 + \frac{13}{6} \rho_c \right) + \frac{13\rho_1}{6 - 7\rho_1} + h + \frac{13}{7} \rho_1 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right]}, \end{array} \right.$$

en posant :

$$(118) \quad \rho_c = \frac{3}{5} \frac{v}{b} \frac{\beta''}{\beta'} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[1 + 0,85 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right].$$

La signification de ρ_c , qui pour le moment n'est qu'une simple notation paraîtra plus claire ultérieurement. Si δ est l'anisotropie de M. Langevin, on a de plus :

$$\delta = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} = \frac{5\rho_1}{6 - 7\rho_1}.$$

Il n'est peut-être pas inutile de récrire dans nos notations les formules des théories proposées jusqu'ici :

Formules de Vessot-King :

$$(119) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{\frac{6\rho_1}{6-7\rho_1}}{\frac{RT\beta}{v} + \frac{7\rho_1}{6-7\rho_1}} = \frac{6\delta^2}{5\frac{RT\beta}{v} + 7\delta^2}, \\ i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{(\varepsilon-1)^2\Gamma}{v} \left[\frac{RT\beta}{v} + \frac{13\rho_1}{6-7\rho_1} \right]. \end{array} \right.$$

Formules de Gans :

$$(120) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{\frac{6\rho_1}{6-7\rho_1}}{\frac{RT\beta}{v} + \frac{7\rho_1}{6-7\rho_1}} = \frac{6\delta^2}{5\frac{RT\beta}{v} + 7\delta^2}, \\ i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\varepsilon-1)^2 \left(\frac{\varepsilon+2}{3} \right)^2 \frac{\Gamma}{v} \left[\frac{RT\beta}{v} + \frac{13\rho_1}{6-7\rho_1} \right]. \end{array} \right.$$

Anciennes formules de Ramanathan :

$$(121) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{\frac{6\rho_1}{6-7\rho_1}}{\frac{RT\beta}{v} \left(\frac{\varepsilon+2}{3} \right)^2 + \frac{7\rho_1}{6-7\rho_1}} = \frac{6\delta^2}{5\frac{RT\beta}{v} \left(\frac{\varepsilon+2}{3} \right)^2 + 7\delta^2}, \\ i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\varepsilon-1)^2 \frac{\Gamma}{v} \left[\frac{RT\beta}{v} \left(\frac{\varepsilon+2}{3} \right)^2 + \frac{13\rho_1}{6-7\rho_1} \right]. \end{array} \right.$$

Comme nous l'avons dit dans la bibliographie (art. 71) Ramanathan a renoncé lui-même aux formules (121). Dans celle de Gans, nous avons critiqué la présence du facteur $\left(\frac{\varepsilon+2}{3} \right)^2$ (§ 6). Quant à la nôtre, formules (117), (118), elle se rapproche de celle de Vessot-King; elle en diffère en ce qu'elle contient, tant dans l'expression de ρ que dans celle de i :

Des termes supplémentaires en h caractéristiques de fluctuations supposées du moment électrique des molécules;

Des termes en ρ_c exprimant le rôle du champ intermoléculaire d'hétérogénéité;

Des termes en $\rho_1 \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \right)^2$ exprimant le rôle du champ intermoléculaire d'anisotropie;

Des grandeurs $\beta'' \beta'$ qui, bien que fort voisins du coefficient de compressibilité isothermique β , ne lui sont pas identiques.

CHAPITRE V

Vérifications : opalescence critique, gaz, liquides.

1. La dépolariisation de la lumière d'opalescence critique. — Les formules (117), (118) qui résument notre théorie comportent si on les compare à celles de Vessot-King, Ramanathan ou Gans une conséquence toute nouvelle et fondamentale : rapprochons-nous du point critique, le carré moyen des fluctuations en densité tend, d'après la théorie classique, vers l'infini et l'on a, β' tendant vers l'infini dans la formule (117).

$$\rho_{\text{point critique}} \rightarrow \rho_c$$

avec :

$$(122) \quad \rho_c = \frac{3}{5} \frac{v_c}{b} \frac{\beta''}{\beta'} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[1 + 0,85 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right],$$

tandis que dans les anciennes théories, on trouve (119, 120, 121) $\rho_c = 0$.

Il est vrai que la théorie classique des fluctuations en densité cesse d'être exacte au point critique. Comme l'ont montré Ornstein et Zernike dans un très beau mémoire⁽¹⁾, peut-être le plus beau de ceux qui ont été publiés sur la mécanique statistique, il faut remplacer le coefficient de compressibilité β par :

$$\frac{1}{\beta} + 4\pi \frac{RT}{v} \left(\frac{\varepsilon}{\mu\lambda} \right)^2,$$

(1) Cf. bibliographie, art. 110 et 113.

ϵ étant le rayon d'action des forces intermoléculaires, μ l'indice. Faisant cette correction sur β' et sur β'' dans les formules (117) à (121) on trouve que :

Dans notre théorie, ρ_{critique} reste pratiquement égal à ρ_c .

Dans les autres théories, ρ_{critique} sans être nul, est inférieur à 10^{-5} et proportionnel à $1/\lambda^2$, donc croissant très vite du rouge au bleu.

Or à l'époque où nous commençons à développer ces théories (1923-1924) il n'existait pas encore de mesures de dépolarisation au point critique. Il était donc nécessaire d'entreprendre un travail expérimental. C'est ce que nous avons fait en collaboration avec M. A. Andant; nos expériences ont été exposées à la Société française de Physique ⁽¹⁾, mais, pour pouvoir les interpréter, il n'est pas inutile d'en reprendre la description ici.

Pour la commodité et la précision des mesures, nous n'avons pas observé la dépolarisation d'opalescence critique de corps pur, mais bien la dépolarisation de la lumière diffusée par des mélanges binaires de liquides au point critique de miscibilité complète. A ce point critique, on a aussi une opalescence caractérisée par ce fait que la diffusion due aux fluctuations en concentration devient très grande sinon infinie. Nous arrivons alors en ce qui concerne ρ_c exactement aux mêmes conclusions théoriques dans ce cas que dans celui de l'opalescence critique d'un corps pur ⁽²⁾.

Au point de vue expérimental, j'avais étudié tout d'abord dans des expériences préliminaires les mélanges eau-phénol et eau-triéthylamine. Le premier avait été choisi parce que sa température critique est bien connue et parce qu'il est aisé-

(1) *Bull. Soc. Fr. de phys.*, 6 mars 1925; A. ANDANT et Y. ROCARD, *Sur l'opalescence critique des mélanges binaires*.

(2) Sauf que bien entendu, β , β' , β'' , γ , représentent des coefficients caractéristiques des fluctuations en concentration au lieu des fluctuations en densité.

ment reproductible. Le mélange eau-triéthylamine offrait l'intérêt particulier que sa température critique est de l'ordre de 19° C. d'après les données du *Recueil de Constantes*, de sorte que chauffant dans ses mains le ballon contenant le mélange on le porte très aisément à 18° C. par exemple, en plein domaine d'opalescence. Sans avoir besoin d'aucune enceinte thermostatique, le mélange met à se refroidir de quelques degrés un temps tel que l'on dispose de toutes les commodités voulues pour faire les mesures. On sait d'ailleurs que le mélange triéthylamine-eau est homogène aux basses températures et que c'est au-dessus d'une certaine température, variable avec la composition, que ce mélange se sépare en deux couches. Signalons en passant que, partant d'un mélange séparé en deux couches et le laissant refroidir lentement, il nous a été donné d'observer un véritable faux équilibre, les deux couches se refroidissant de 5° à 6° au-dessous de leur température de miscibilité sans se mélanger. Il suffisait d'agiter le ballon pour que cet état disparaisse.

Au cours de ces essais, une observation fortuite a été faite, qui peut avoir son intérêt dans tous les cas où l'on a besoin de préparer des liquides optiquement purs, sans poussières en suspension. Quand dans un mélange homogène on parvient à créer, par variation d'un des facteurs de l'équilibre, deux phases liquides qui se superposent, celle du dessus qui se rassemble peu à peu *est toujours optiquement pure*, sans poussières en suspension (celles-ci ont été retenues et en quelque sorte filtrées par la couche capillaire à la surface de séparation).

Parfois même, l'expérience réussit en partant de certains mélanges hétérogènes qu'on agite violemment : les phases se mélangent grossièrement puis se séparent, la phase supérieure étant filtrée à travers la surface de séparation, si toutefois la constante capillaire de l'une des phases par rapport à l'autre n'est pas trop grande, de sorte que les gouttelettes qui montent soient très fines et n'entraînent pas de particu-

les ; c'est ce qui se produit par exemple avec l'éther éthylique et l'eau. On arrive par ce procédé à séparer la phase supérieure, constituée par de l'éther à 2 o/o d'eau, optiquement pure. J'ai fait une étude sommaire de la diffusion de la lumière par cet éther mouillé d'eau : on retrouve bien les résultats publiés par Ramanathan, Khrisnan, etc..., en ce qui concerne la dépolarisation. Par contre, l'expérience ne réussit pas avec un mélange d'eau et de benzonitrile, dont la constante capillaire est trop forte : le benzonitrile se rassemble dans l'eau en gouttelettes de dimensions notables et l'eau ne se purifie pas.

Ces expériences sommaires de mesure de dépolarisation dans la région d'opalescence de 5° à 6° C. autour du point critique, faites sur les mélanges eau-phénol et eau-triéthylamine, nous ont tout de suite montré que dans toute la région d'opalescence franche, ρ était à peu près invariable avec la température, invariable également avec la longueur d'onde, et de l'ordre de grandeur de 0,04 environ. D'autre part, cette dépolarisation ne peut être due à une fluorescence des liquides étudiés, car dans l'intervalle de température étudié, l'intensité diffusée variait largement dans le rapport de 1 à 20, ρ restant absolument constant (A vrai dire les liquides présentaient bien une légère fluorescence mais entièrement négligeable devant l'opalescence elle-même).

Des mesures définitives soignées furent alors entreprises par M. Andant et moi-même dans le montage qui a été décrit dans la thèse de M. Andant : nous n'en reprendrons pas la description. Le mélange eau-triéthylamine ne fit pas l'objet d'une étude nouvelle : d'après les données du *Recueil des constantes*, le point critique est mal déterminé, l'expérience montre effectivement que l'opalescence n'est pas très belle, et nous n'avons pas assez de matière pour rechercher systématiquement le point critique. Les mélanges étudiés ont été :

- (1) Aniline-cyclohexane ($\tau = 0,464$),
- (2) Aniline-heptane ($\tau = 0,44$),
- (3) Aniline-térébenthine ($\tau = 0,55$),
- (4) Eau-phénol ($\tau = 0,36$).

Nous devons les carbures (produits purs Kalhbaum) à l'amabilité de M. Aubert ; qu'il trouve ici l'expression de nos remerciements.

Dans ce tableau, les taux τ représentent le quotient du poids du dernier corps écrit par le poids total du mélange. Ils ont été choisis après une étude sommaire de la courbe de miscibilité de chaque mélange. Cette étude contrôlée par l'observation du trouble apparaissant au point critique pendant les mesures de ρ , nous a donné les valeurs suivantes des températures critiques de miscibilité complète (celle relative au mélange 4, eau-phénol, a été déterminée avec le plus grand soin).

Mélange n°	1	2	3	4
T_c	28°5	57°9	18°05	66°45
ρ_c mesuré	0,030	0,024	0,030	0,019

Nous avons écrit au-dessous les valeurs de ρ que nous avons mesurées. Nous répétons qu'elles sont pratiquement constantes dans toute la région d'opalescence proprement dite. Elles sont mesurées par la méthode classique comportant l'emploi d'un biréfringent et d'un nicol, par observation visuelle (nous avons également fait quelques clichés de photométrie photographique) suivant une technique maintes fois décrite.

Vu l'importance théorique des résultats, il fallait éliminer avec un soin particulier les causes d'erreur. Nous pouvons les diviser en deux catégories :

a) Celles qui créeraient un ρ_c apparent différent de zéro, même si le ρ_c exact était nul.

Telles sont : la fluorescence, la présence de grosses parti-

cules, la non-perpendicularité des directions d'incidence et d'observation.

b) Celles qui modifient la valeur de ρ_c .

Telles sont diverses polarisations de la lumière incidente que peut introduire le montage. On les évite par des réglages soignés.

Nous avons vu que la fluorescence était négligeable dans le cas de l'opalescence. Il en est de même des particules étrangères diffusantes. Les autres corrections sont aisément rendues négligeables.

Interprétations de mesures dues à d'autres observateurs.

— Maintenant que nous avons constaté l'existence d'une dépolarisation critique non nulle et même constante dans un intervalle de 5° ou 6° , nous pouvons sans crainte interpoler et même parfois extrapoler les mesures d'autres observateurs entourant le point critique et en tirer également des valeurs de ρ_c .

a) *Mélanges binaires.* — Grâce à l'obligeance de M. Fabry, nous avons pu avoir connaissance, peu de temps après qu'il ait paru, d'un travail de Kamesvara ⁽¹⁾ sur le mélange sulfure de carbone-alcool méthylique. Au point critique, cet auteur trouve :

$$\rho_c = 0,03.$$

Plus curieuses sont les expériences de R. Fürth ⁽²⁾ entreprises en vue de vérifier la théorie d'Einstein de 1910. Fürth observe la lumière diffusée en faisant tourner un nicol de 5° ou 5° à partir de la direction oz et note les intensités observées; φ étant l'angle droit dont a tourné le nicol, on a ⁽³⁾ :

⁽¹⁾ *Proc. ind. Ass. of Sc.*, 9, 1924, pp. 19-61.

⁽²⁾ *Wiener Berichte*, 124, 1915, p. 577.

⁽³⁾ $\mathcal{I}$ désigne l'intensité diffusée à angle droit du faisceau incident. R. Fürth opérait sur le mélange eau-phénol à l'opalescence critique.

φ	$\mathcal{J}$ observé	$\mathcal{J}$ calculé $= 26,73 \cos^2 \varphi$
5°	24,93	26,52
25°	22,20	21,91
45°	12,65	13,36
55°	29,77	8,79
65°	5,78	4,773
75°	1,90	1,79
85°	0,49	0,203
95°	0,34	0,203

Or pour $\varphi = 90^\circ$, la théorie d'Einstein donne ce résultat remarquable : $\mathcal{J} = 0$ (lumière diffusée complètement polarisée). Fürth ne donne pas de valeur observée correspondante, mais il est bien visible en traçant la courbe qui joint les points observés, qu'elle ne peut s'identifier avec une courbe $i = i_0 \cos^2 \varphi$ et que par suite il observe à 90° une intensité non nulle, c'est le quotient de cette intensité par $i_0 = 24,93$ qui est précisément le ρ'_c qu'on peut déduire des expériences de Fürth. Interpolant ces résultats je trouve :

$$\rho'_c = \frac{0,22}{24,93} = 0,0088.$$

Mais il faut noter que dans les expériences de Fürth la lumière incidente est polarisée et non naturelle.

En lumière naturelle on aurait :

$$\rho_c = 2\rho'_c = 0,0176,$$

alors que nous avons trouvé 0,019. Les anciennes expériences de Fürth, convenablement interprétées, s'accordent donc avec nos résultats.

b) *Fluides purs au point critique.* — Plusieurs auteurs ont publié des mesures de dépolarisation d'un corps à l'état liquide et à l'état de vapeur saturante à des températures variables. Au point critique, le liquide devenant identique à

la vapeur, les deux courbes représentant la dépolarisation du liquide ρ_4 et celle de la vapeur ρ_v en fonction de la température doivent se couper. L'ordonnée du point commun est la dépolarisation critique extrapolée.

Appliquant cette méthode, nous trouvons les résultats bruts suivants :

CO ²	$\rho_c = 0,009$
Ether	$\rho_c = 0,01$
Benzène	$\rho_c = 0,009$ à $0,01$
Heptane	$\rho_c = 0,0155$

Ces nombres sont obtenus d'après les mesures de Raman, Ramanathan, Martin, publiées en 1922 et 1923. Or, ils sont probablement trop élevés. En effet, dans un travail très intéressant, S. R. Rao (*Ind. Journ. of Phys.*, II, 1927, pp. 7-25) insiste sur deux causes d'erreurs possibles dans les mesures, qu'à vrai dire, on apercevait bien, mais qu'on n'avait pas encore chiffré : tout d'abord le verre des appareils soumis à une pression de l'ordre des pressions critiques devient biréfringent et introduit une dépolarisation de l'ordre de 0,0013. Ensuite, à l'opalescence, la diffusion secondaire devenant importante, le fond noir sur lequel se détache le faisceau est imparfait, et il s'ensuit une augmentation apparente de ρ , que l'auteur mesure. *De ces nombres corrigés résulte que ρ_c se tiendrait aux alentours de 0,005.*

2. Contrôle de la théorie en ce qui concerne la dépolarisation d'opalescence critique. — Envisageons le cas des mélanges binaires au point critique de miscibilité complète. La théorie que nous avons développée ne s'y applique pas, car elle ne contient pas de termes dépendant des fluctuations en concentration, caractéristiques des mélanges. Cependant, il est visible que la théorie aura la même forme dans ce cas et si nous appelons β'' un terme proportionnel au carré

moyen des fluctuations en concentration d'un des constituants dans un petit volume autour d'une molécule et β' le même terme pour un petit volume choisi au hasard, et pas spécialement autour d'une molécule, nous aurons toujours :

$$\rho_c = \frac{3}{5} \frac{v_c}{b} \frac{\beta''}{\beta'} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \left[1 + 0,85 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 \right].$$

Dans le cas des liquides assez condensés, il est aisé d'évaluer $\frac{\beta''}{\beta'}$: en effet, prenons par exemple un volume formant une couche étroite qui confine à une paroi, les fluctuations en densité y sont *deux fois plus faibles* que dans le même volume pris n'importe où dans la masse, car la paroi forme obstacle à la rentrée et à la sortie des molécules, et seule la moitié de la surface limitant le volume est disponible pour permettre ce passage des molécules créant les fluctuations en densité ou en concentration. Plus généralement, soit S la surface limitant un volume et s la portion de cette surface qui n'est pas constituée par une paroi solide : on aura comme valeur relative des fluctuations en densité ou en concentration pour ce volume : $\frac{s}{S}$ et pour le carré moyen :

$\left(\frac{s}{S} \right)^2$, donc :

$$\frac{\beta''}{\beta'} = \left(\frac{s}{S} \right)^2.$$

Ici nous négligeons l'influence des forces d'attraction exercée par la molécule centrale (dont la surface joue le rôle d'une paroi pour les fluctuations en densité autour d'elle).

Évaluons maintenant $\frac{s}{S}$ pour un volume sphérique contenant à peu près 14 molécules (cf. ch. IV, § 4) : son rayon moyen r sera donné par : $4\pi \frac{N}{v} r^3 = 14$, ou, tenant compte de : $\frac{2}{3} \pi N \sigma^3 = b$:

$$\left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 = 7 \frac{v}{b}.$$

Pour les liquides éloignés du point critique que nous considérons, on a à peu près $\frac{v}{b} = 1$, d'où : $r = 1,91 \sigma$.

D'où :

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{4\pi r^2 - 4\pi \sigma^2}{4\pi r^2} = 1 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^2 = 1 - 0,274,$$

et :

$$\frac{\beta''}{\beta'} = \left(\frac{s}{\sigma}\right)^2 = 0,52.$$

D'où, en faisant $\frac{v}{b} = 1$ pour les mélanges binaires que nous envisageons ⁽¹⁾ :

$$(123) \quad \rho_c = \frac{3}{5} \times 0,52 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2 \left[1 + 0,85 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2\right].$$

On doit donc avoir à peu près :

$$(124) \quad \rho_c \times \left(\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1}\right)^2 = 0,31 \left[1 + 0,85 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2\right].$$

Vérifions-le :

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2 \rho_c \left(\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1}\right)^2$$

Aniline-cyclohexane	0,0847	0,353
Aniline-heptane	0,075	0,32
Aniline-térébenthine	0,093	0,32
Eau-phénol	0,0605	0,315
Sulfure de carbone-alcool mé-		
thylique	0,096	0,312

La formule (124) se vérifie donc d'une façon *presque inespérée* vu les approximations faites pour $\frac{v}{b}$, $\frac{\beta''}{\beta'}$, etc.

⁽¹⁾ En effet, pour des liquides ordinaires, v est à peu près le tiers du volume critique, qui lui-même vaut à peu près trois fois le covolume b .

Pour les fluides purs au point critique, l'incertitude des nombres expérimentaux pour ρ_c et la difficulté d'évaluer β''/β' par suite des forces intermoléculaires rendent les vérifications peu probantes. Cependant on retrouve bien l'ordre de grandeur.

En résumé, notre théorie rend parfaitement compte du phénomène inexplicable jusqu'ici de l'existence d'une dépolarisation critique non nulle. Il nous reste maintenant à envisager des vérifications plus étendues dans le cas de la diffusion hors du domaine d'opalescence.

3. Valeurs de N déduites de l'étude de la diffusion de la lumière par les gaz. Mesure de Daure. — Les mesures du nombre d'Avogadro basées sur l'observation de la lumière diffusée par les gaz sont les suivantes :

1^o Mesures d'Abbot et Fowle sur la transparence atmosphérique, interprétées par M. Cabannes, et donnant :

$$N = (65,2 \pm 1,8) 10^{22};$$

2^o Mesure par photométrie photographique de l'intensité diffusée par l'argon, faite par M. Cabannes et ayant donné :

$$N = (69 \pm 2,5) 10^{22};$$

3^o Mesure directe, visuelle, par M. Daure, de l'intensité diffusée par le chlorure d'éthyle à 19^o et 75 cm. de mercure. Cette mesure donne :

$$N = (65 \pm 6,5) 10^{22};$$

4^o Mesures de Scott-Ewing de l'intensité diffusée par quelques vapeurs organiques. Ces mesures donnent *en moyenne* :

$$N = 60,6 10^{22}.$$

Ces valeurs de N sont bien entendu celles données par les auteurs eux mêmes, calculées par conséquent d'après les *anciennes formules* de Lord Rayleigh, Cabannes, Einstein, etc., etc. Ces mesures n'ont pas toutes la même valeur : celle

de Scott-Ewing, par exemple, outre que sa photométrie photographique paraît un peu sommaire, utilise des valeurs de la dépolarisation ρ données par d'autres auteurs, prises à d'autres températures et sont par conséquent peu interprétables. Celle de M. Cabannes sur l'argon est très ancienne, a été faite sur un gaz pas tout à fait pur, elle a eu le mérite de créer de toutes pièces une technique, mais elle est unique, ne comporte aucun recoupement. Quant à la mesure d'Abbot et Fowle, nous la croyons très précise, mais bien difficile à interpréter. De leurs propres mesures, Abbot tirait : $N=60.10^{22}$, mais Vessot-King évaluant mieux l'influence des poussières, tenant compte de la diffusion secondaire, tombe à 56.10^{22} . M. Cabannes, montrant de façon lumineuse le rôle joué par l'ozone atmosphérique dans l'absorption, aboutit à 65.10^{22} (1), mais on n'a pas encore tenu compte de la courbure des couches d'égale densité dans l'air, de la présence d'ions dans la haute atmosphère qui viennent diminuer indice, absorption et diffusion, etc

Reste donc la mesure de Daure, en principe la plus grossière, mais aussi la plus sûre, répétée maintes et maintes fois en manipulations. Elle consiste à mesurer l'intensité diffusée par le chlorure d'éthyle éclairé par la lumière solaire passant à travers un filtre vert. Connaissant la transparence du filtre et la fonction de visibilité de l'œil, on calcule la longueur d'onde agissante λ ; à l'aide de la formule de Van der Waals, on calcule la compressibilité β et l'indice n au moyen de la relation de Lorentz. N résulte alors de la formule d'Einstein.

$$i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta}{N} (n^2 - 1)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}.$$

(1) La discussion du problème de l'ozone atmosphérique a du reste conduit plus récemment M. Cabannes à penser que Abbot et Fowle ont surestimé la transparence atmosphérique par suite du rayonnement diffus dans leurs appareils. Cf. *Journ. de Phys.*, 1927.

Nous ferons à la mesure de N par M. Daure deux critiques, à vrai dire peu importantes : premièrement, la formule de Van der Waals, appliquée comme l'a fait Daure en utilisant les constantes critiques, est insuffisante et conduit à une valeur peu exacte pour β et ensuite pour n . Secondement, l'éclat de son faisceau diffusé est très faible, $3,62 \cdot 10^{-4}$ bougies par centimètre carré d'après les données qu'a bien voulu nous fournir M. Daure ; il en résulte que la fonction de visibilité de l'œil n'est pas représentée par la courbe classique, mais qu'elle est affectée par le phénomène de Purkinje. Cependant ces deux causes d'erreur interviennent peu. Pour le calcul de la compressibilité β nous avons pu utiliser l'équation d'état suivante (cf. § 9) :

$$P = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{be}{v} \frac{cT_c}{T} - \frac{\lambda b}{v} \left(e^{\frac{cT_c}{T}} - 1 \right) + \dots \right],$$

qui représente bien les phénomènes aux basses pressions. En ce qui concerne la courbe de sensibilité de l'œil aux diverses radiations pour un éclat de $3,62 \cdot 10^{-4}$ bougies par centimètre carré, nous avons pu l'interpoler à peu près à l'aide des données sommaires des Américains et de nos propres mesures sur le phénomène de Purkinje⁽¹⁾. Recalculant le nombre de Daure, nous trouvons que son expérience, interprétée par la formule d'Einstein, conduit à :

$$N = 67 \cdot 10^{22}$$

Si nous l'interprétons à l'aide de notre formule, nous avons :

$$i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta'}{N} (n^2 - 1)^2 \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho},$$

avec :

$$\beta' = \beta \left[1 - 4,42 \frac{T_c}{T} \frac{b}{v} \right].$$

(1) *Revue d'optique*, octobre 1927.

Nous trouvons donc :

$$\frac{N}{67} = \frac{\beta'}{\beta} \left(\frac{1}{\frac{n^2 + 2}{3}} \right)^2 \cdot 10^{22}.$$

Or :

$$\frac{T_c}{T} = 1,57 \quad ; \quad \frac{b}{v} = \frac{300}{22\,400 \times \frac{293}{273}},$$

d'après les données connues sur le diamètre des molécules, d'où :

$$N = 67 \times 0,908 \cdot 10^{22} = 60,8 \cdot 10^{22}.$$

La théorie expliquerait donc parfaitement la mesure de Daure et ceci est dû à l'introduction dans les anciennes théories du facteur correctif $\frac{\beta'}{\beta}$.

De même si des mesures de Scott-Ewing nous extrayons celle sur la benzine, qui est probablement la meilleure (on sait que la benzine a fourni des résultats relativement concordants aux divers expérimentateurs) nous trouvons, en interprétant ses expériences avec une dépolarisation de la vapeur égale à 0,042 et non 0,062, $N = 63 \cdot 10^{22}$ avec la théorie d'Einstein et $N = 58,5 \cdot 10^{22}$ avec notre théorie, ce qui est encore acceptable.

La correction $\frac{\beta'}{\beta}$ appliquée aux mesures d'Abbot et Fowle et de M. Cabannes est par contre insignifiante et ne peut expliquer les valeurs trop fortes de N trouvées : peut-être ne faut-il pas s'en inquiéter autrement, puisque l'expérience de Daure exécutée dans les meilleures conditions conduit à une valeur correcte.

4. Intensité diffusée par les liquides. Mesures relatives. —

Le nombre de données recueillies sur la diffusion par les liquides commence à être considérable. C'est pourquoi on a déjà éprouvé le besoin d'en extraire les renseignements uti-

lisables pour la vérification des théories : cf. un travail de Krishnan, le plus complet du genre. Mais de tels travaux exigent un certain discernement, car les diverses expériences n'ont pas toutes la même valeur. Depuis la découverte des fluorescences faibles par Ramanathan et la préparation non moins importante par M. Cabannes de liquides exempts de fluorescence, on sait que la plupart des mesures de diffusion sur les liquides sont faussées par une certaine fluorescence, qui augmente notablement la valeur de ρ observée, un peu la valeur absolue de i , et qui peut augmenter ou diminuer la valeur de i relative à celle d'un autre corps prise pour unité. Pour donner une idée sommaire de l'état de la question, nous dirons que les corps peuvent se classer *grosso modo* en plusieurs catégories :

1° Il y a des liquides difficiles à priver de particules, qui se troublent avec le temps, possédant toujours de la fluorescence : tels le sulfure de carbone, des aldéhydes, des cétones, etc..., ces corps sont en général mal étudiés au point de vue diffusion.

2° D'autres liquides préparés par les voies les plus diverses présentent toujours une certaine dose de fluorescence qui est à peu près constante : ainsi, la benzine, compte tenu de cette fluorescence, elle est fort bien étudiée. Mais seul M. Cabannes a su préparer un échantillon de benzine non fluorescente, qui lui a permis de donner une valeur correcte de ρ et de i .

3° Il existe enfin d'autres liquides qu'on arrive à préparer assez aisément optiquement vides et sans fluorescence appréciable. C'est le cas de l'éther, qui a été étudié très complètement, et qu'on a eu l'heureuse idée de prendre le plus souvent comme étalon pour les mesures relatives.

Les auteurs se sont tout d'abord préoccupés de vérifier la formule d'Einstein corrigée de l'anisotropie (Raman-Ramanathan) :

$$(125) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta}{N} (n^2 - 1)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}.$$

La formule de Gans est équivalente, sauf qu'elle donne ρ explicitement en fonction de la constante de Kerr. Statistiquement, pour l'ensemble des liquides, on a trouvé un accord satisfaisant, mais toutes les mesures étaient entachées de fluorescences. A cette époque (1921-1925) la théorie de Vessot-King était passée totalement inaperçue, ceci par suite d'une erreur de M. Vessot-King consistant à employer le coefficient de compressibilité adiabatique au lieu du coefficient de compressibilité isothermique β (La nécessité d'employer β ressort suffisamment du chap. II, § 2, du présent travail). C'est moi qui ai remis en honneur la théorie genre Vessot-King, en remarquant que la formule :

$$(126) \quad i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT\beta}{N} (n^2 - 1)^2 \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho},$$

était aussi défendable que la formule précédente (125) et exprimait une hypothèse après tout fort vraisemblable⁽¹⁾. Je savais cependant que ces deux formules négligeaient le champ intermoléculaire, et pressentant toutes les difficultés à vaincre avant de l'exprimer correctement, j'ai simplement indiqué à l'époque que la réalité était intermédiaire entre les deux formules (125) et (126). Or je viens de recevoir un travail de Ramanathan⁽²⁾, où cet auteur constate bien que l'introduction du facteur $\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$ est une faute en somme assez grossière et donne les raisons *qualitatives* qu'il a de croire que le champ de polarisation ne fluctue pas. Cette conclusion est elle-même trop absolue : plutôt que de faire un décompte des molécules intervenant, il vaut mieux faire un calcul. Ce calcul, nous l'avons fait, et nous avons montré que quand on fait tendre vers l'infini le rayon de la sphère

(¹) Bibliographie, art. 66.

(²) Bibliographie, art. 71.

de Lorentz, les fluctuations du champ de polarisation sont automatiquement comptées dans le champ intermoléculaire, de sorte que les formules complètes sont les formules (117) et (118).

En tout cas, une comparaison des théories genre Einstein — Gans et genre Vessot-King s'imposait : Krishnan l'a entreprise, malheureusement avec des mesures uniquement relatives et entachées de fluorescence. La conclusion saute aux yeux : la formule genre Vessot-King se vérifie en gros et celle d'Einstein — Gans ne se vérifie pas.

Or M. Cabannes ⁽¹⁾ était en possession d'un grand nombre de mesures de ρ très soignées et toute fluorescence éliminée. Il a repris dans un article récent cette comparaison, en recalculant les valeurs théoriques fournies par les formules de Vessot-King et d'Einstein-Gans-Ramanathan avec ses ρ exacts. Il a obtenu alors les nombres du tableau II et les courbes de la figure 1 de son article. Comparant aux valeurs expérimentales qui sont pour la plupart celles de Krishnan, il conclut qu'en gros la formule Einstein-Gans (125) se vérifie tandis que (126) ne se vérifie pas.

Nous devons nous élever contre cette conclusion, car M. Cabannes a calculé des valeurs théoriques de i avec ses ρ exacts et les comparées à des valeurs expérimentales de i notoirement entachées de fluorescence. Reprenons donc la comparaison. Prenons par exemple la benzine C^6H^6 . Krishnan la compare à l'éther, pour lequel il trouve $\rho = 0,085$, ce qui paraît correct : son éther n'est donc pas fluorescent. Par contre Krishnan donne $\rho = 0,47$ pour C^6H^6 , alors que M. Cabannes trouve $\rho = 0,42$ pour une benzine non fluorescente. Il s'ensuit que Krishnan a observé une fluorescence de 0,133 fois l'intensité diffusée comme on le voit par un calcul facile. Quand Krishnan nous apprend que le i de C^6H^6 vaut 3,15 fois celui de l'éther, nous devons lire :

(1) *Journ. de Phys.*, 1927, pp. 321-335.

$$\frac{i_{\text{C}_6\text{H}_6}}{i_{\text{éther}}} = \frac{3,15}{1,133} = 2,78.$$

Or pour ce même rapport la formule (126) donne : 2,67 et la formule (125) : 3,45. On peut faire le même travail pour le toluène par exemple, d'où le tableau suivant :

	i_{Krishnan}	ρ_{Krishnan}	ρ_{vrai}	$i_{\text{expérimental}}$	$i_{\text{Gans (125)}}$	$i_{\text{Vessot-King (126)}}$
Ether	1	0,085	0,085	1	1	1
Benzène	3,15	0,47	0,42	2,78	3,45	2,67
Toluène	3,53	0,525	0,43	2,76	3,17	2,57

Il est visible que la formule (126) est mieux vérifiée. Pour les autres corps, on trouve qu'elle l'est aussi dans l'ensemble, conformément à la conclusion de Krishnan, qui se trouve exacte par le fait que la fluorescence modifiée dans une proportion à peu près identique les intensités expérimentales et calculées par (126) et (127) avec un ρ entaché d'erreur. Il est d'ailleurs inutile d'insister, la formule de Vessot-King n'étant elle-même qu'approximative. *Retenons de cette étude que l'absence du facteur $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$ dans la formule donnant i est justifiée expérimentalement.*

5. Mesures absolues. — Des mesures absolues de l'intensité diffusée i ont été publiées concernant l'eau (Raman-Rao), l'éther (Martin-Lehrmann), la benzine (Cabannes). Celle de Raman-Rao paraît devoir subir une correction, qu'a envisagée M. Cabannes dans sa discussion. Etant entièrement d'accord avec lui, nous enregistrons ses nombres tels que. Les mesures absolues telles qu'il les interprète

tent s'accordent d'ailleurs à peu près avec les mesures relatives. Nous les comparerons aux formules (117) et (118).

Pour ces comparaisons, nous avons besoin de connaître un certain nombre de constantes physiques (RT , v , β , ε , etc...) et de plus les quantités :

ρ_c caractéristique du champ intermoléculaire ;

$\frac{\beta'}{\beta}$ caractéristique des fluctuations dans un petit volume ;

ρ_1 caractérisant l'anisotropie des molécules ;

h caractérisant l'influence des mouvements des atomes dans la molécule.

Nous avons observé, § 25, que l'on avait :

$$\rho_c = 0,32 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2$$

pour les mélanges binaires au point critique. *Pour les corps purs, cette règle nous servira à calculer ρ_c : en effet, le champ intermoléculaire agit exactement de la même façon dans la diffusion ordinaire et dans l'opalescence.*

$\frac{\beta'}{\beta}$ est très voisin de 1 et un peu inférieur. Nous serons amenés à prendre $\frac{\beta'}{\beta} = 1$ ou plutôt 0,97, valeur que nous suggérera l'étude de l'eau. Les formules (117) seront alors du type :

$$(127) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = f(\rho_1, h), \\ i = \varphi(\rho_1, h). \end{array} \right.$$

Pour les molécules formées d'ions isotopes, ce qui est toujours à peu près le cas, on peut montrer qu'elles sont du type de M. Langevin si les atomes n'oscillent pas dans la molécule : le terme h est nul. Si les atomes ou ions oscillent, *la diffusion ne suit plus les formules de Lord Rayleigh, Cabannes, Raman, Gans, etc.*, et le terme h est différent de zéro. Il peut se présenter plusieurs cas :

1° h est nul ou négligeable pour diverses raisons. On

peut alors éliminer ρ_1 entre les deux formules (127), i est fonction de ρ seulement, on mesure ρ et i et on voit si la formule se vérifie ou si, en la supposant vérifiée, on aboutit à un nombre d'Avogadro voisin de $60,610^{22}$ (nous verrons que c'est le cas).

2° h n'est pas négligeable. On le calcule alors en résolvant (127) par rapport à ρ_1 et à h . *A priori*, la théorie est cohérente si on trouve h positif et pas trop grand (nous verrons que c'est toujours le cas). La théorie de la diffusion nous fournit alors des renseignements extrêmement précis et nouveaux sur la structure des molécules et sur les mouvements intramoléculaires, renseignements qu'il s'agit ensuite d'interpréter : problème tout à fait passionnant, lié à tous les chapitres de la physique moléculaire, et dont nous ébaucherons à peine l'étude dans ce travail. Nous espérons montrer toute sa fécondité par quelques exemples.

6. Ebauche du calcul de h . — Pour pressentir les cas où h sera nul ou négligeable, nous allons entreprendre son calcul dans un cas très simple. Considérons une molécule formée de deux ions ou atomes identiques quant au pouvoir réfringent.

Soient E le champ extérieur, E' le champ agissant sur chaque ion (c'est le même pour les deux), l'ion prend un moment AE' parallèle à E' . Supposant le champ E suivant l'axe (pour avoir le moment principal α_1) nous voyons que le doublet AE' excité dans chaque ion envoie sur l'autre le champ $\frac{2AE'}{r^3}$, r étant la distance des deux atomes. De sorte que l'on a :

$$E' = E + \frac{2AE'}{r^3}, \quad E' = \frac{E}{1 - \frac{2A}{r^3}},$$

le moment de chaque ion est AE' , le moment total est $2AE'$, ou $\alpha_1 E$, d'où :

$$\alpha_1 = \frac{2A}{1 - \frac{2A}{r^3}},$$

mettant le champ E perpendiculaire à l'axe, on trouve de même un autre moment :

$$\alpha_2 = \frac{2A}{1 + \frac{A}{r^3}},$$

d'où, développant en série :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 - \alpha_2 = \frac{6A^2}{r^3}, \\ \alpha_1 + 2\alpha_2 = 2 \left[3A + \frac{6A^3}{r^6} + \dots \right] \end{array} \right.$$

On en tire tout ce qui concerne la réfraction, l'anisotropie, le phénomène de Kerr, etc..., ainsi :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4r}{3} N \left(\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} \right) = \frac{4r}{3} N \left[2A + \frac{6A^3}{r^6} + \dots \right]$$

anisotropie :

$$\delta = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} = \frac{A}{r^3} + \dots$$

$$\rho_1 = \frac{6\delta^2}{5 + 7\delta^2}, \text{ etc...}$$

et enfin :

$$\Delta(\alpha_1 + 2\alpha_2) = 12A^3\Delta \left(\frac{1}{r^6} \right) = 12 \cdot 6 \cdot \frac{A^3}{r^6} \left(\frac{\Delta r}{r} \right),$$

$$h = \left[\frac{\Delta(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \right]^2 = 144 \left(\frac{A}{r^3} \right)^4 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2$$

ou encore :

$$(128) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = \frac{A}{r^3}, \\ h = 144 \delta^4 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2. \end{array} \right.$$

Dans le cas général (molécule formée de plus de deux ions) on aboutit à des formules du même genre, mais beau-

coup plus compliquées car r n'est plus la seule variable à considérer. En tout cas, h reste proportionnel à une somme de termes en $\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2$ et à δ^4 . On peut d'ailleurs avoir une approximation en supposant qu'en oscillant la molécule se dilate sans changer de forme.

Par exemple :

Molécule triatomique, deux ions de pouvoir réfringent A et un seul de pouvoir réfringent A_1 (fig. 6) :

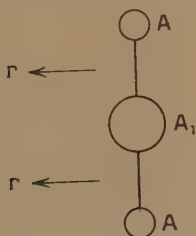


Fig. 6.

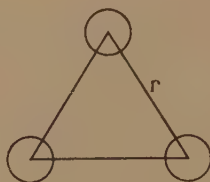


Fig. 7.

$$(129) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = \frac{A}{r^3} \frac{\left(4A_1 + \frac{A}{4}\right)}{2A + A_1}, \\ h = \left(\frac{\frac{1}{4} A^3 - \left(7 - \frac{11}{96}\right) A_1 A^2 - 4A A_1^2}{2A + A_1} \right)^2 \frac{36}{r^{12}} \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \end{array} \right.$$

Essayons $A_1 = 8A$ (atomes de O et de H, cas de l'eau) :

$$(130) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = 3,2 \frac{A}{r^3}, \\ h = 9,3 \delta^4 \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \end{array} \right.$$

Traitons encore un cas :

Molécule en triangle, trois ions identiques (fig. 7), on trouve :

$$(131) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = -\frac{A}{r^3}, \\ h = 18,8 \delta^4 \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \end{array} \right.$$

Ces résultats appellent quelques conclusions :

1° h dépend de trois facteurs : le premier, numérique, dépend de la structure de la molécule. Pour certaines structures h est très petit : exemple, la molécule H^2O , formée d'un triangle très obtus, pour laquelle (130) s'applique à peu près.

2° Le second facteur est δ^4 ; il est proportionnel au carré de δ^2 , soit à peu près au carré du ρ de la vapeur : toutes choses égales d'ailleurs, h sera de ce fait de 10 à 20 fois plus faible pour les corps de la série grasse que pour ceux de la série aromatique.

3° Le troisième facteur caractérise l'énergie intramoléculaire, c'est le plus difficile à évaluer. On est sûr qu'il est nul si la chaleur spécifique de la vapeur sous volume constant correspond juste aux degrés de liberté d'un corps solide. C'est le cas de la vapeur d'eau, pour laquelle on a 6 degrés de liberté (molécule en triangle obtus) et $C_v = 6$ calories par molécule-gramme. *C'est donc sur l'eau qu'il faut vérifier la théorie de la diffusion, avec $h = 0$.*

7. Etude de l'eau. — Pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4\,358\,A^0 \\ T = 305^0\text{ abs.} \\ \mu = 1,3388 \\ \beta = 47,5 \cdot 10^{-12} \end{array} \right.$$

on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = 0,096 \\ i = 1,96 \cdot 10^{-6} \text{ (discussion de M. Cabannes).} \end{array} \right.$$

On a de plus $h = 0$, $\rho_c = 0,0188$, calculé d'après la règle $\rho_c = 0,32 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2$.

Les formules (117) deviennent, en posant $\frac{6\rho_1}{6 - 7\rho_1} = X$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,050 X + 0,0125}{0,067 \frac{\beta'}{\beta} + 1,225 X} = 0,096, \\ 25,4 \cdot 10^{-6} \left[0,0683 \frac{\beta'}{\beta} + 2,275 X \right] = 1,96 \cdot 10^{-6}. \end{array} \right.$$

en adoptant $N = 60,6 \cdot 10^{22}$.

Nous en tirons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{6\rho_1}{6 - 7\rho_1} = 0,00535, \\ \frac{\beta'}{\beta} = 0,97. \end{array} \right.$$

Cette valeur de $\frac{\beta'}{\beta}$ est très vraisemblable, puisque nous sommes certains que $\frac{\beta'}{\beta}$ est très voisin de 1. Si nous adoptions $\frac{\beta'}{\beta} = 1$, on pourrait inversement tirer une valeur de N qui serait :

$$N = 62 \cdot 10^{22}$$

ce qui est bon. Mais nous préférons admettre $\frac{\beta'}{\beta} = 0,97$ comme plus vraisemblable.

8. Etude de l'éther. — Pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 4861 \text{ Å} \\ n = 1,352 \\ T = 303^{\circ} \\ \beta = 209 \cdot 10^{-12} \end{array} \right.$$

on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = 0,085 \\ i = 6,36 \cdot 10^{-6} \text{ (discussion de M. Cabannes).} \end{array} \right.$$

Calculons ρ_c d'après la même règle que pour l'eau : nous trouvons $\rho_c = 0,015$.

Vu la faiblesse de ρ , donc de ∂ , h va être faible d'après les formules (129), (130).

De plus β étant grand, h va être *a fortiori* négligeable devant les fluctuations en densité.

Effectivement, les formules (117) nous donnent en posant

$$y = \frac{RT\beta'}{v} \left(1 + \frac{7}{6} \rho_c \right) + h.$$

$$\begin{cases} \rho_1 = 0,0038 \\ y = 0,050. \end{cases}$$

$$\text{Or } \frac{RT\beta'}{v} \left(1 + \frac{7}{6} \rho_c \right) + h = 0,0508 \frac{\beta'}{\beta} + h = 0,050.$$

Nous retrouvons bien h négligeable et $\frac{\beta'}{\beta}$ un peu plus petit que 1. En faisant $\frac{\beta'}{\beta} = 0,97$, on trouve :

$$h = 0,0007 = \frac{1}{5,5} \rho_1.$$

Essayons d'interpréter cette valeur de h , au moins de façon grossière en admettant que les deux groupes C^2H^5 et l'atome O constituent une molécule du type de la figure 6 à laquelle s'appliquent les formules (129). A, pour C^2H^5 , est à peu près proportionnel à 15 (nombres d'électrons C^2H^5) et A_1 à 8; (129) nous donne :

$$h = 4\delta^4 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2.$$

Il faut prendre ici le δ de la *vapeur*, car le δ du liquide est artificiellement diminué par la non-indépendance des orientations moléculaires.

Or la dépolarisation de la vapeur d'éther est 0,030, d'où :

$$\delta^2 = \frac{5}{6} \rho_v = 0,025,$$

d'où :

$$h = 0,0007 = 0,0025 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2$$

$$\left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 = \frac{7}{25} = 0,28.$$

Cette valeur est cohérente, et vraisemblable. Elle indique des mouvements très intenses des atomes dans la molécule d'éther : ceci n'a rien pour nous surprendre, car la chaleur spécifique sous volume constant de l'éther gazeux nous indique que la molécule d'éther a environ 23 *degrés de liberté d'oscillation*, ce qui est considérable.

9. Etude du benzène. — Pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 5440 \text{ A}^0 \\ n = 1,507 \\ T = 288^0 \\ \beta = 88.10^{-12} \end{array} \right.$$

on a :

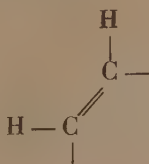
$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = 0,42 \\ i = (10,7 \pm 0,55) 10^{-6} \text{ (discussion de M. Cabannes).} \end{array} \right.$$

Calculant ρ_c d'après la règle $\rho_c = 0,32 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$ je trouve $\rho_c = 0,028$.

Les formules (117) donnent alors, en résolvant par rapport à ρ_1 et à $\frac{RT\beta'}{v} + h$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_1 = 0,0173 \\ 0,025 \frac{\beta'}{\beta} + h = 0,030 \end{array} \right.$$

soit $h = 0,006$ environ, valeur relativement considérable. Nous pouvons interpréter sommairement cette valeur en admettant que les formules (131) s'appliquent à la molécule du benzène, c'est-à-dire en la supposant constituée par trois groupements identiques tels que :



* Calculons δ^2 d'après le ρ de la vapeur, qui est 0,042 :

$$\delta^2 = \frac{5}{6} 0,042 = 0,035$$

$$\delta^4 = 0,0012,$$

d'où :

$$h = 18,8\delta^4 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2,$$

ou :

$$0,266 = 18,8 \times 0,0012 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2$$

ou $\left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 = 0,266$, valeur vraisemblable.

Nous voyons en tout cas que h est près de 9 fois plus grand pour le benzène que pour l'éther, et que le rapport du terme en h au terme des fluctuations en densité en β' est 17 fois plus grand. Si donc nous ne faisons pas entrer en ligne de compte l'oscillation des molécules, les mesures sur le benzène et sur l'éther sont inconciliables entre elles. Si nous en tenons compte, elles le deviennent parfaitement.

Il est vrai que l'étude de C^6H^6 ne constitue plus alors une vérification de la théorie, puisque nous choisissons h précisément pour faire coïncider la théorie et l'expérience. Mais nous avons réuni un ensemble de faits impressionnants, montrant que dans les cas où h est négligeable (eau, éther) la théorie se vérifie, *donnant des nombres d'Avogadro à la précision même des expériences*. De plus, nous sommes amenés à prévoir que pour les corps à forte anisotropie h va être considérable : c'est précisément ce qui se produit, comme le montre l'étude du benzène.

CONCLUSION

L'étude théorique du phénomène de la diffusion de la lumière faite en partant du point de vue moléculaire nous a conduit d'une façon générale, comme on l'a vu, à compliquer un peu les conceptions auxquelles on s'était habitué jusqu'ici. Cependant à travers des calculs parfois pénibles, cette étude se montre féconde : par exemple, après avoir reconnu que les fluctuations du moment électrique d'une molécule entraient dans la théorie de la diffusion par deux constantes caractéristiques, nous avons recherché un modèle moléculaire physique concret jouissant de cette propriété, et nous l'avons trouvé dans la molécule de M. Langevin à ions oscillants, les vérifications numériques, §§ 31 et 32, nous ont ensuite montré que cette oscillation des ions rendait compte d'une fraction de la lumière diffusée pouvant aller jusqu'à un quart.

Les relations qui ont été publiées par Gans en ce qui concerne le phénomène de Kerr, par moi-même en ce qui concerne le rapport des retards absolus et par M. de Malleman pour la polarisation rotatoire sont dès lors inexactes parce qu'utilisant une théorie de la diffusion trop simple. Dans ces formules figurent, en effet, un rapport de dépolarisation ρ_0 qui serait donné par la formule simple :

$$\rho_0 = \frac{\frac{6\rho_1}{6 - 7\rho_1}}{\frac{RT\beta}{v} + \frac{7\rho_1}{6 - 7\rho_1}} = \frac{6\delta^2}{\frac{5RT\beta}{v} + 7\delta^2}$$

et qui n'est pas le rapport de dépolarisation observé. La seule façon correcte de vérifier ces théories (diffusion, phénomène

de Kerr, etc...), l'une par l'autre consiste à comparer entre elles les valeurs de l'anisotropie qu'on tire de l'étude de la diffusion, comme nous l'avons fait pour quelques corps, avec celles qu'on tire du phénomène de Kerr par exemple. On trouve en général un accord, mais pas parfait. Il n'y a pas lieu de s'en étonner : si, en effet, nous tenons compte des oscillations des ions dans la molécule, toutes les molécules vont avoir un moment électrique propre oscillant, en plus d'un moment permanent éventuel, et toutes ces théories sont à revoir dans ce sens. Dans certains cas, comme dans celui du tétrachlorure de carbone CCl_4 , le désaccord entre les δ^2 déduits de la diffusion et de l'effet Kerr est considérable. C'est alors que notre conception des molécules oscillantes devient féconde : une étude complète de la molécule de CCl_4 confrontée aux résultats expérimentaux permet même de choisir entre divers types de modèles moléculaires possibles. Comme tout l'intérêt n'en ressort qu'après des calculs fort longs, nous sommes cependant obligés d'en renvoyer l'exposé à un travail ultérieur.

En dehors des questions de pur calcul ou de pure logique, comme celle de la présence du facteur $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ dans les formules, que nous avons réglées en passant, un autre problème important a été abordé et résolu dans une grande mesure, nous l'espérons du moins : c'est celui du champ intermoléculaire, dont nous nous sommes attachés à démontrer expérimentalement l'existence, et à rendre compte par le calcul ; les méthodes proposées à ce sujet §§ 18, 19, 20 pourraient peut-être rendre des services dans des questions analogues, concernant le magnétisme.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
<i>Bibliographie historique de la théorie de la diffusion de la lumière</i>	5
1. Les problèmes fondamentaux de lord Rayleigh	5
2. Développement des idées de lord Rayleigh	7
3. La diffusion et la théorie de Planck.	8
4. Les théories statistiques	10
5. Nouvelles discussions de la théorie de Planck. Liaison avec la théorie de la diffusion des rayons X.	12
6. Les formules de dispersion. Une optique moléculaire générale	14
7. Introduction des molécules anisotropes. Le rapport de dépolarisation.	17
8. Emploi de molécules anisotropes autres que celles de M. Langevin	24
9. Essais de calcul direct de l'anisotropie des molécules	24
10. Relations entre la dépolarisation et le phénomène de Kerr	27
11. Dispersion de la dépolarisation :	29
12. Relation entre la dépolarisation, le rapport des retards absolus et l'électrostriction.	29
13. Relation entre la dépolarisation et la polarisation rotatoire magnétique	31
14. Perfectionnements à la théorie de l'opalescence	31
CHAPITRE I. — <i>Calcul général de la lumière diffusée par un corps isotrope</i>	35
1. Le moment électrique des particules diffusantes.	35
2. Les formules du dipôle de Hertz	38

	Pages
3. Ebauche du calcul de la lumière diffusée . . .	40
4. Diffusion provenant des fluctuations dans l'arrangement des molécules	44
5. Diffusion provenant des fluctuations en densité . . .	46
 CHAPITRE II. — <i>Retour sur la théorie d'Einstein</i>	 49
1. Critique de la théorie d'Einstein	49
2. Sur les générations de la théorie d'Einstein . . .	54
3. Analyse de l'hypothèse fondamentale du § 5 . . .	55
4. Calcul de F dans le cas des gaz peu comprimés . .	59
 CHAPITRE III. — <i>Diffusion par les gaz parfaits</i>	 62
1. Diffusion provenant des fluctuations en moment électrique	62
2. Diffusion provenant des fluctuations des α_{ik} . . .	63
3. Lumière diffusée par les gaz parfaits	65
4. Résultats obtenus jusqu'ici. La théorie sans champ intermoléculaire	67
5. Molécules de M. Langevin généralisées.	68
 CHAPITRE IV. — <i>Calcul du champ intermoléculaire. Résultats d'ensemble</i>	 71
1. Diffusion provenant des fluctuations du champ intermoléculaire	71
2. Le champ intermoléculaire. Cas des gaz parfaits. .	71
3. Le champ intermoléculaire. Cas général	77
4. Le champ intermoléculaire d'hétérogénéité . . .	81
5. Autre calcul du champ intermoléculaire d'hétérogénéité.	84
6. Le champ intermoléculaire d'anisotropie	85
7. Résultat du calcul du champ intermoléculaire et diffusion correspondante	88
8. Résultat général sur l'intensité diffusée. . . .	90
9. Formules simplifiées	91
 CHAPITRE V. — <i>Vérifications : Opalescence critique, gaz, liquides</i>	 94
1. La dépolarisation de la lumière d'opalescence critique.	94

	Pages
2. Contrôle de la théorie en ce qui concerne ρ_c . . .	101
3. Valeurs de N des gaz	104
4. Intensité diffusée par les liquides. Mesures relatives	107
5. Mesures absolues	111
6. Ebauche du calcul de h	113
7. Etude de l'eau	116
8. Etude de l'éther	117
9. Etude du benzène	119
CONCLUSION	121
